

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
(ИОХ РАН)

На правах рукописи



Львов Андрей Геннадьевич

**Несимметричные светочувствительные диарилэтены:
синтез, свойства и прикладной потенциал**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
д.х.н. Валерик Зармикович Ширинян

Москва

2022

Оглавление

I. Введение	6
II. Светочувствительные диарилэтены: достижения и проблемы	8
III. Обсуждение результатов	17
III.1 Синтез несимметричных ДАЭ и их превращения	17
III.1.1 Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов	17
III.1.2 Кислотно-катализируемые реакции дивинилкетонов	22
III.1.3 Несимметричные ДАЭ на основе циклогексена	27
III.1.4 Окислительная димеризация кетозэфиров	32
III.1.5 Химические модификации несимметричных ДАЭ	36
III.2 Спектрально-кинетические свойства несимметричных ДАЭ	45
III.3 Фотоперегруппировка несимметричных ДАЭ	59
III.3.1 Синтетические возможности	59
III.3.2 Фотоперегруппировка ДАЭ в бензоаннелировании гетероциклов	66
III.3.3 Фотоперегруппировка ДАЭ и биологическая активность	75
III.3.4 О побочных фотореакциях ДАЭ	78
III.3.5 Механизм фотоперегруппировки	88
III.4 Функциональные переключатели на основе несимметричных ДАЭ	99
III.4.1 Флуоресцентные переключатели	99
III.4.2 Контроль кето-енольной таутомерии	105
III.4.3 Фотоактивные лиганды	112
III.5 Электронные устройства на основе несимметричных ДАЭ	122
IV. Выводы	130
V. Экспериментальная часть	132
V.1 Эксперимент к разделу III.1.1	136
V.2 Эксперимент к разделу III.1.2	157
V.3 Эксперимент к разделу III.1.3	176
V.4 Эксперимент к разделам III.1.4 и III.1.5	196
V.5 Эксперимент к разделу III.3 (синтез ДАЭ)	217
V.6 Эксперимент к разделу III.3 (фотохимический синтез)	235
V.7 Эксперимент к разделу III.4	266
VI. Приложения	272
VI.1 Спектрально-кинетические свойства несимметричных ДАЭ	272
VI.2 Новый метод получения дитиенилацетиленов	280
VII. Список литературы	283

Список сокращений

ДАЭ – диарилэтен

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РСА – рентгеноструктурный анализ

УФ – ультрафиолетовый [свет]

ИК – инфракрасная [спектроскопия]

ДМФА - *N,N*-диметилформаид

ДМСО – диметилсульфоксид

экв. – эквивалент

ДАБЦО – 1,4-дiazобикакло[2.2.2]октан

ДБУ – 1,8-дiazабикакло[5.4.0]ундец-7-ен

АУЭ – ацетоуксусный эфир

ТСХ – тонкослойная хроматография

DFT – density functional theory (теория функционала плотности)

PCM – polarizable continuum model (модель поляризационного континуума)

ПЗ – перенос заряда

HSQC – heteronuclear single quantum coherence spectroscopy (гетероядерная
одноквантовая корреляционная спектроскопия ЯМР)

HMBC – heteronuclear multiple bond correlation (гетероядерная многосвязная
корреляционная спектроскопия ЯМР)

COSY – correlated spectroscopy (корреляционная спектроскопия ЯМР)

NOESY – nuclear Overhauser effect spectroscopy (ядерная спектроскопия ЯМР с
эффектом Оверхаузера)

DOSY – diffusion ordered spectroscopy (диффузионно-упорядоченная
спектроскопия ЯМР)

KCCB – константа спин-спинового взаимодействия

т. пл. – температура плавления

ТМС – тетраметилсилан

Выражаю благодарность коллегам, внесшим вклад в данную работу:

Рентгеноструктурный анализ был выполнен проф. РАН К.А. Лысенко (ИНЭОС РАН / МГУ), д.х.н. Ю.В. Нелюбиной (ИНЭОС РАН), Dr. F. W. Heinemann (Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg (FAU)). Съемка двумерных спектров ЯМР была выполнена к.х.н. В.В. Качалой (ИОХ РАН). Исследование флуоресцентных и фотохимических свойств ряда синтезированных диарилэтенон было произведено в группах д.ф.-м.н. Е.М. Глебова (ИХКиГ СО РАН) и д.х.н. А.В. Метелицы (ЮФУ). Биологическая активность была изучена к.б.н. А.М. Щербаковым (НМИЦ онкологии им Н.Н. Блохина). Электронные устройства (OFET транзисторы) были изготовлены и изучены сотрудниками лаборатории к.х.н. П.А. Трошина (ИПХФ РАН). Исследования координационных соединений с помощью спектроскопии Мёссбауэра и SQUID магнетометрии были выполнены Dr. J. Sutter, D. Pividori (FAU) и Dr. E. Bill (MPI for Chemical Energy Conversion). Электрохимические исследования проводились Dr. M. Herder и Dr. L. Grubert в лаборатории Prof. S. Hecht (Humboldt-Universität zu Berlin).

Синтез и исследование координационных соединений выполнялись в группе Prof. M. Khusniyarov (FAU) при участии M. Mörtel и F. Ruf, которым я признателен за плодотворную совместную работу.

Особую благодарность выражаю своему учителю, д.х.н. Валерику Зармиковичу Шириняну, к.х.н. Алексею Алексеевичу Шимкину, к.х.н. Дмитрию Владимировичу Лоншакову, проф. Михаилу Михайловичу Краюшкину и всему коллективу Лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН.

Я признателен своим соавторам, учащимся Московского химического лицея, студентам РХТУ / ВХК РАН и аспирантам ИОХ РАН: Алексею Кавуну, Антону Ядыкову, Никите Милевскому, Алексею Захарову, Екатерине Мельниковой (Булич), Анне Алексеевой (Яниной) и Лиане Яминовой.

Выражаю благодарность руководству Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского РАН и Иркутского национального исследовательского технического университета за поддержку на разных этапах научной карьеры.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (11-03-00799_а, 14-03-31871_мол_а, 16-33-60013_мол_а_дк), РФФИ (18-73-00290, 18-13-00308, 21-13-00391), Совета по грантам Президента РФ (МК-6190.2016.3), государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FZZS-2021-0006) и Германской службы академических обменов DAAD.

Посвящаю светлой памяти

Львовой Альбины Прокопьевны (1951-2021)

Арсентьевой Галины Петровны (1955-2021)

I. Введение

Свет является уникальным способом передачи энергии материи на молекулярном уровне. Световое воздействие характеризуется высоким пространственно-временным разрешением, легкостью модуляции по мощности и по энергии фотона, что обеспечивает совершенно новый уровень контроля химических, физических и биологических процессов и обещает создание прорывных технологий, направленных на улучшение жизни человека. Инструментом для их реализации являются молекулярные переключатели (фотохромы), способные к обратимому изменению структуры под действием света, сопровождающемуся изменением всех характеристик молекулы. В последние годы фотопереключатели активно используются в фотофармакологии, молекулярной электронике, фотонике, катализе и смежных дисциплинах.

С другой стороны, в последние годы наблюдается Ренессанс синтетической фотохимии, использующей свет для проведения химических реакций. Такие превращения приводят к уникальным продуктам, недостижимым в реакциях основного состояния, и удовлетворяют одному из требований зеленой химии, поскольку доступным источником энергии УФ и видимого диапазонов является Солнце.

Разработка методов получения светочувствительных соединений с заданными свойствами и поиск эффективных химических реакций, идущих под действием света, являются актуальными проблемами органической химии и химии материалов. Диарилэтены (ДАЭ) - класс органических соединений с разнообразной фотохимией. В органическом синтезе активно используется реакция окислительной циклизации ДАЭ, в частности, для получения фенантронов, их гетероциклических аналогов и более сложных ароматических соединений. Диарилэтены могут также вступать в реакцию обратимой циклизации, т.е. показывают феномен фотопереключения (фотохромизм). Значительное изменение физико-химических свойств молекулы в процессе изомеризации, термическая стабильность фотоизомера и хорошая фотоустойчивость обуславливают различное применение ДАЭ.

Симметричность/несимметричность структуры, связанная с природой ароматических заместителей и этенового мостика, оказывает существенное влияние на фотохимические свойства ДАЭ вследствие электронных и стерических эффектов. К настоящему времени хорошо изучены свойства и превращения ДАЭ с симметричным этеновым мостиком и/или одинаковыми ароматическими

заместителями. Напротив, фотохимические превращения несимметричных структур изучены достаточно скудно, что обусловлено отсутствием удобных методов для их направленного синтеза. Это ограничивает потенциал ДАЭ для применения в синтетической фотохимии, фотофармакологии и химии материалов.

Настоящая работа посвящена разработке универсального подхода к несимметричным фотоактивным диарилэтенам. В качестве синтетической основы был выбран малоизученный класс органических соединений, этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноаты, метод получения которых был разработан в Лаборатории гетероциклических соединений (ЛГС) ИОХ РАН в 2011 году. В работе впервые изучены различные методы карбоциклизации данного класса кетоэфиров с целью получения несимметричных ДАЭ на основе циклопентенона и циклогексенона. Разработана серия новых методов получения таких соединений, что позволяет представить этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноаты в качестве основы для универсальной синтетической платформы для получения несимметричных ДАЭ. Проведенное комплексное исследование спектрально-кинетических характеристик серии светочувствительных соединений позволило выявить влияние «несимметричности» на спектрально-кинетические свойства переключателей и обнаружить новый общий тип реакционной способности несимметричных ДАЭ - фотоперегруппировку с образованием производных нафталина и бензоаннелированных гетероциклов. На основе разработанных методов был получен ряд новых функциональных фотохромов: лигандов для комплексов переходных металлов, флуорофоров и переключателей таутомерных равновесий. Наконец, полученные в работе несимметричные ДАЭ были использованы для создания нового поколения фотоуправляемых транзисторов с выдающимися характеристиками.

II. Светочувствительные диарилэтены: достижения и проблемы

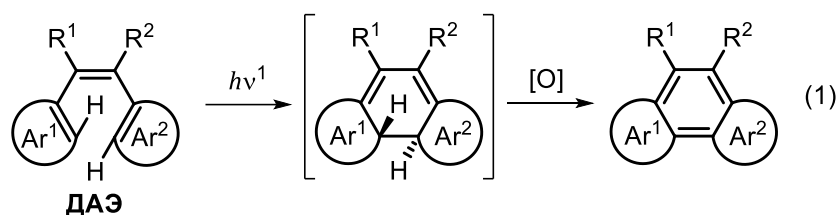
Настоящий раздел вводит читателя в синтетическую химию и фотохимию диарилэтенев. Исчерпывающие сведения о фотопереключаемых представителях данного класса соединений представлены в обзорных работах последних лет [1][2]. Различные аспекты применения необратимых превращений диарилэтенев в органическом синтезе были также проанализированы ранее [3][4]. Последние достижения и проблемы в актуальных направлениях исследований, связанных с тематикой данной диссертационной работы, были опубликованы в последние годы, в том числе, диссертантом с соавторами:

- Синтез и свойства несимметричных фотопереключаемых диарилэтенев [5];
- Необратимые фотохимические реакции несимметричных диарилэтенев [6][7];
- Химические модификации в рациональном синтезе фотопереключаемых диарилэтенев с заданными свойствами [8].

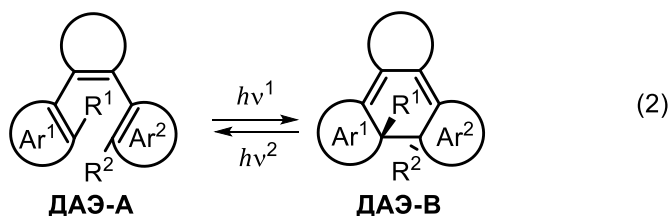
1,2-Диарилэтены (диарилэтены, ДАЭ, Схема 1) – класс органических соединений, в которых два (гетеро)ароматических заместителя разделены двойной связью («этеновый мостик», который может быть циклическим или ациклическим). Характерной особенностью ДАЭ является склонность к различным фотохимическим реакциям, таким как циклизация, *E*-/*Z*-изомеризация и [2+2]-циклоприсоединение. Среди них именно иницируемая светом 6π-электроциклизация является наиболее общим и востребованным в синтезе и химии материалов превращением. В органическом синтезе применяется окислительная циклизация в полиароматические соединения (Схема 1, реакция 1) [3][4], тогда как обратимая циклизация ДАЭ позволяет использовать их в качестве фотопереключателей для разработки управляемых светом материалов и процессов (Схема 1, реакция 2) [9][2].

Схема 1. Основные типы реакционной способности ДАЭ.

Необратимая фотоциклизация



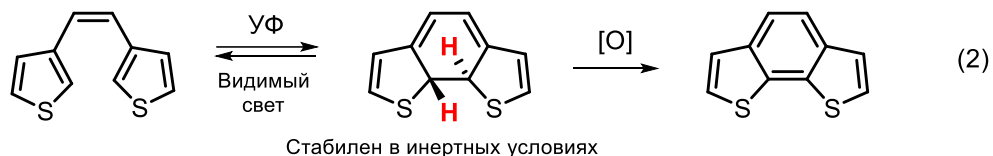
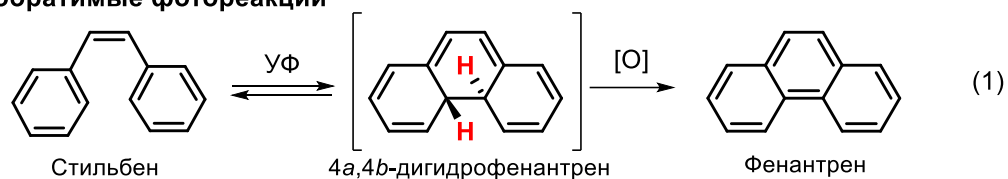
Обратимая фотоциклизация



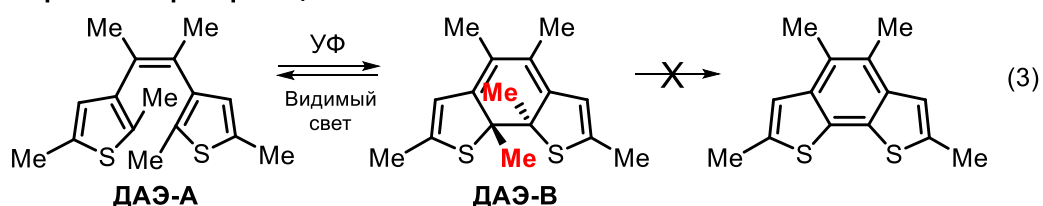
Изучение фотохимических свойств ДАЭ, связанных с циклизацией, ведет начало с 1950 года, когда было открыто превращение простейшего ДАЭ, стильбена, в фенантрен (Схема 2, реакция 1) [10]. Механистически первой стадией этого процесса является разрешенная по симметрии конротаторная фотоциклизация 1,3,5-гексатриеновой системы стильбена с образованием циклического изомера, 4*a*,4*b*-дигидрофенантрена. Данный интермедиат нестабилен (определяющий вклад в это вносят атомы водорода при реакционных атомах углерода) и в присутствии окислителей претерпевает ароматизацию в фенантрен. Это превращение получило название «реакция Мэллори» в честь ученого, внесшего большой вклад в развитие ее как метода органического синтеза [3]. Субстратами реакции Мэллори являются разнообразные соединения, содержащие фрагмент диарилэтена, в котором в качестве ароматических заместителей служат производные бензола и гетероциклических соединений, а при двойной связи могут быть разные заместители, включая циклические этеновые мостики [3][4]. На сегодняшний день реакция Мэллори является одним из основных методов синтеза сложных три- и полициклических ароматических соединений [11][12][13], включая гелицены [14][15], фрагменты нанолент и нанографенов [16].

Схема 2. Примеры фотореакций диарилэтенов.

Необратимые фотореакции



Обратимая фотореакция



В 1967 году было обнаружено, что первичный интермедиат циклизации ДАЭ на основе тиофена (Схема 2, реакция 2) относительно стабилен и в отсутствие окислителей остается неизменным длительное время [17]. Это открытие позволило Ирие сформулировать требования для дизайна фотопереключаемых соединений на основе ДАЭ [18][19], ключевым из которых является замена атомов водорода при реакционных атомах углерода на метильные группы, что исключает ароматизацию (Схема 2, реакция 3). Также важным условием является включение центральной двойной связи в цикл для исключения процессов *E*-/*Z*-изомеризации и [2+2]-циклоприсоединения.

Диарилэтены как фотопереключателы показали превосходные характеристики – термическую стабильность циклического фотоиндуцированного изомера ДАЭ-В (вплоть до десятков лет) и большое количество циклов переключения благодаря хорошей фотоустойчивости [9][2]. Два изомера ДАЭ обладают принципиально разными свойствами. Исходная форма ДАЭ-А как правило бесцветна, имеет гибкую структуру, обусловленную свободным вращением ароматических заместителей, которые слабо сопряжены друг с другом. Фотоиндуцированный изомер ДАЭ-В окрашен (имеет максимум поглощения > 400 нм) благодаря системе сопряженных π-связей и имеет жесткую структуру. Важнейшим свойством ДАЭ-В является высокая термическая стабильность, обеспечиваемая низкой энергией ароматической стабилизации заместителей, таких как тиофен, фуран, тиазол и

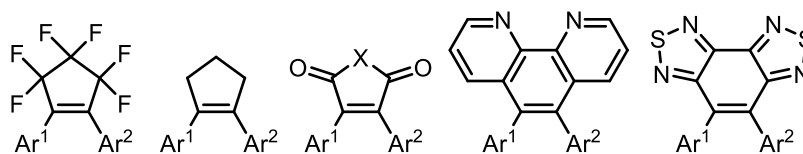
оксазол. Фотохромные свойства ДАЭ сохраняются в конденсированном состоянии, включая кристаллическую фазу [20][21].

Такая комбинация свойств делает ДАЭ перспективными фотопереклещателями для использования в химии материалов [22][23], биологии [24] и фотофармакологии [25][26]. ДАЭ были успешно использованы в качестве красителей для флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения [27][28], основы для устройств хранения информации [29], переключателей электрического тока [30], фотозаживляемых полимеров [31], органических полевых транзисторов [32][33], суперконденсаторов [34]; молекул с управляемой биологической активностью [35]: ингибиторов ферментов [36][37], антибиотиков [38]; управляемых светом катализаторов полимеризации [39] и химических реакций [40], лигандов [41] и т. д. Уникальные свойства ДАЭ как фотопереклещателей стимулировали интенсивную работу исследователей по разработке методов синтеза [42][43][44][45] и изучению фотохимических свойств с целью установления корреляций «структура-свойства» [23][46].

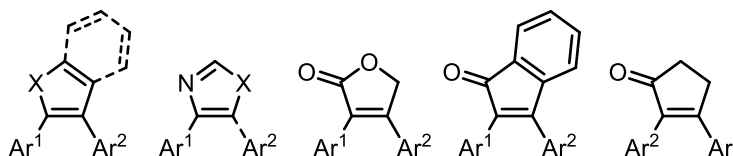
Наиболее изученными являются производные симметричных этеновых мостиков, таких как перфторциклопентен [47][48][49], циклопентен [50], фуран-2,5-дион [51] и малеимид (пиррол-2,5-дион) [52], фенантролин [53], бензобис(тиадиазол) [54] (Схема 3а) Также известны производные несимметричных мостиков, таких как тиофен [55], бензотиофен [56], индол [57], азолы [58][59][60], фуран-2(5*H*)-он [61], инданон [62] и циклопентенон [63]. Классическими ароматическими заместителями при двойной связи являются производные тиофена и бензотиофена [2], в отдельных работах были протестированы производные фурана [64], пиррола [65], индола [66], пиридина [67] и бензола [68]. В последнее десятилетие большое внимание было уделено ДАЭ на основе азолов (тиазол, оксазол, имидазол) [69] и более экзотическим системам, таким как силол, фосфол [70] и азулен [71].

Схема 3. Структура и методы получения основных классов ДАЭ.

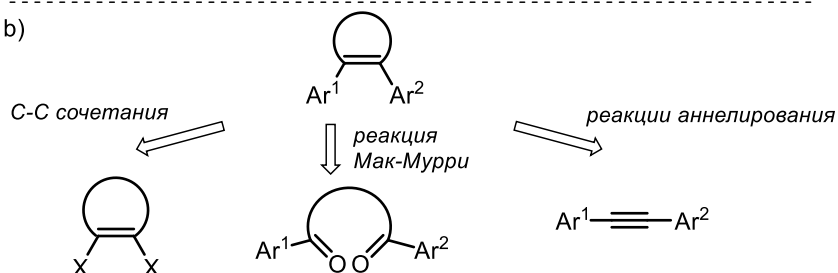
а) ДАЭ с симметричными мостиками:



ДАЭ с несимметричными мостиками:

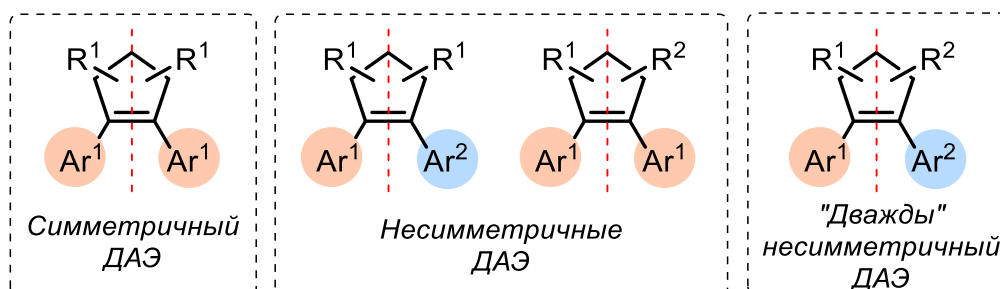


б)



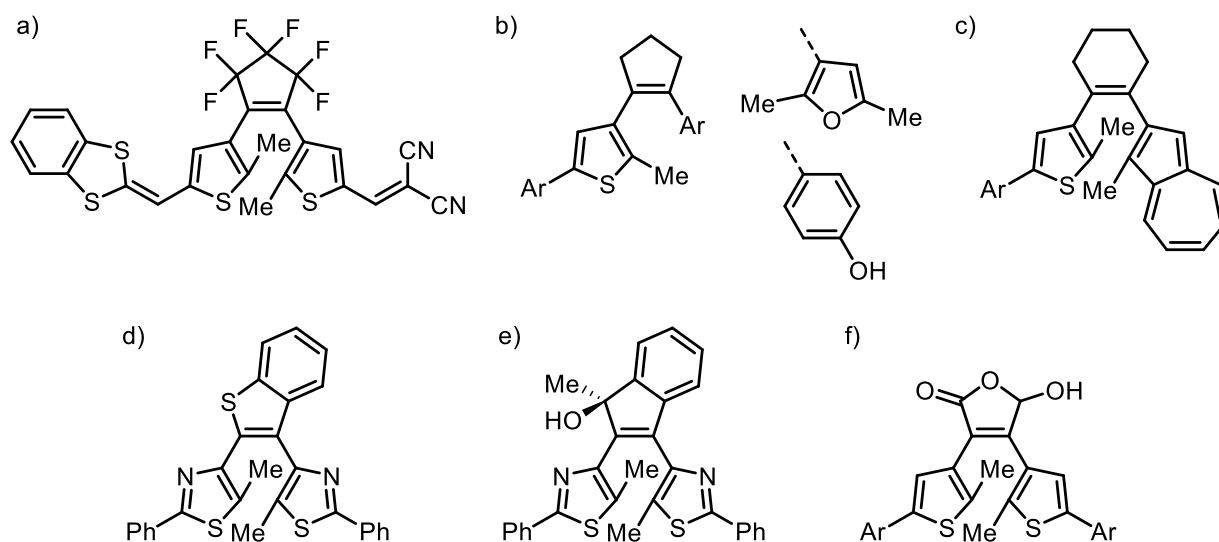
Одним из эффективных подходов в дизайне ДАЭ с улучшенными характеристиками или заданными функциями стало использование несимметричных структур (последние достижения в данном направлении исследований были проанализированы Chiu с соавторами в 2020 году [5]). Действительно, в этом случае наличие в молекуле различающихся фрагментов, сопровождаемое определенными электронными и структурными эффектами, обеспечивает такие свойства, которые недоступны в случае симметричных структур. ДАЭ можно разделить на три группы (Рисунок 1). К первой относятся полностью симметричные структуры, которые являются наиболее исследованной группой соединений. К несимметричным ДАЭ относятся молекулы, в которых различаются ароматические заместители при центральной двойной связи, или имеется несимметричный мостик. Наконец, в отдельную группу можно выделить “дважды” несимметричные структуры.

Рисунок 1. Классификация ДАЭ по симметрии.



К настоящему времени получен ряд ДАЭ, несимметричность которых позволила улучшить характеристики фотопереключения или ввести дополнительные функции. Например, поляризация молекулы благодаря наличию сильных электронодонорного и электроноакцепторного заместителей позволила сдвинуть максимум поглощения фотоизомера в ближнюю ИК область (Рисунок 2а) [72]. Сочетание в одной молекуле заместителя на основе тиофена и таких циклов, как фуран, фенол или азулен (Рисунок 2b,c), позволило получить функциональные переключатели с управляемой реакционной способностью [73], каталитической активностью [39], а также восприимчивостью к кислотам [74]. Несимметричность этенового мостика была использована для увеличения квантового выхода [56] и диастереселективности [75] циклизации, а также для придания заданной реакционной способности [76] (Рисунок 2d,e,f).

Рисунок 2. Примеры несимметричных ДАЭ.

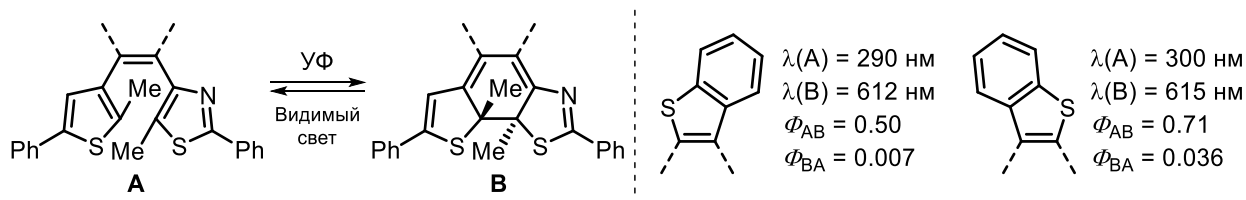


Основными способами получения фотопереключаемых ДАЭ являются реакции С-С сочетания, циклизация по Мак-Мурри дикетонных и аннелирование диарилзамещенных ацетиленов (Схема 3b). Эти подходы используются преимущественно для получения симметричных структур, тогда как синтез с их помощью несимметричных ДАЭ требует тщательного подбора условий для исключения симметричных продуктов (или несимметричных продуктов с одинаковыми ароматическими заместителями) [77][78] и в некоторых случаях малоприменим для получения серий ДАЭ [79].

Отдельным недостатком известных методов получения ДАЭ является сложность получения «дважды» несимметричных структур, которые интересны с точки зрения поиска тонких структурных эффектов и синтеза продуктов с заданными

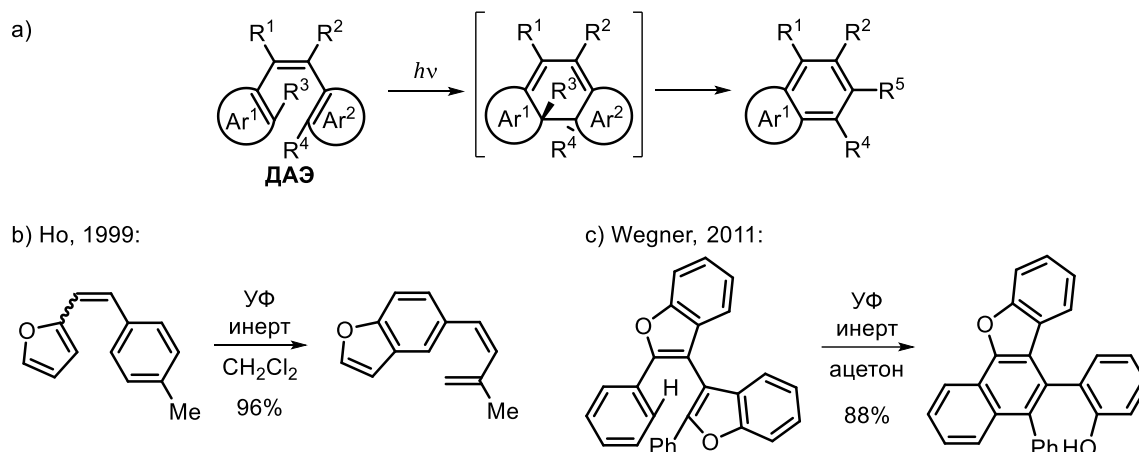
свойствами. Несмотря на то, что отдельные представители данной группы соединений были описаны в литературе [55][80][81][82][83][84], сравнительное исследование *пары* «дважды» несимметричных ДАЭ было проведено только Kawai с соавторами в случае соединений с бензотиофеновым мостиком и заместителями на основе тиофена и тиазола (Схема 4) [85]. Данные изомеры показали различные спектрально-кинетические свойства (максимумы полос поглощения исходной формы А и фотоизомера В и квантовые выходы циклизации Φ_{AB} и рециклизации Φ_{BA}), однако в целом эффект несимметричности проявился слабо. Очевидно, что использование этеновых мостиков с сильными акцепторными/донорными заместителями должно способствовать проявлению более ярко выраженного эффекта «двойной несимметричности».

Схема 4. «Дважды» несимметричные фотопереключаемые ДАЭ [85].

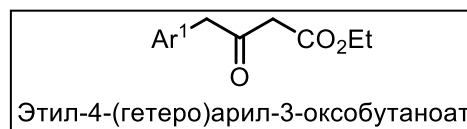


Другое перспективное направление исследований несимметричных ДАЭ связано с необратимыми фотохимическими превращениями в неклассические продукты, такие как производные нафталина и бензоаннелированные гетероциклы. Такой путь фотоциклизации ДАЭ возможен, если первичный интермедиат подвергается скелетной перегруппировке с раскрытием одного цикла вместо классического окисления по Мэллори (Схема 5а). В 1999 году Tong-Ing Ho с соавторами описали циклизацию стирилфурана в бензофуран [86], который образовывался в инертных условиях вместо ожидаемого аналога фенантрена - нафто[2,1-*b*]фурана (Схема 5b). Впоследствии были изучены некоторые аспекты этой реакции [87][88][89][90][91]. В 2011 году Wegner сообщал о похожем превращении ДАЭ на основе бензофурана (Схема 5с) [92]. Недостатками данных реакций являются ограниченный круг субстратов и необходимость инертных условий, из-за чего они не были восприняты научным сообществом в качестве *отдельного* типа необратимой фотоциклизации ДАЭ. Разработка эффективных методов синтеза широкого ряда несимметричных ДАЭ позволит определить круг субстратов, вступающих в превращение данного типа, и раскрыть его потенциал в синтетической фотохимии.

Схема 5. Ранние примеры фотоперегруппировки ДАЭ.



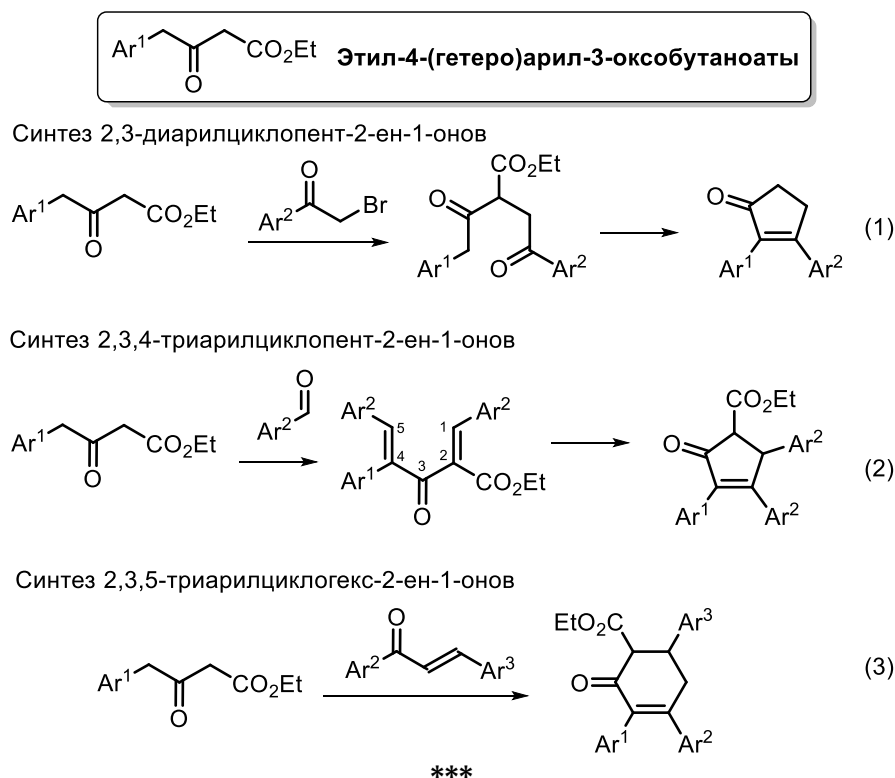
Таким образом, разработка общего подхода к получению несимметричных ДАЭ является актуальной задачей органического синтеза, решение которой откроет новые возможности в химии материалов и синтетической фотохимии. Перспективным классом молекул-предшественников для создания универсального подхода («платформы») к несимметричным ДАЭ являются этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноаты. Эти 4-замещенные производные ацетоуксусного эфира до последнего времени оставались труднодоступным и малоизученным классом органических соединений [93]. В их составе присутствуют две активированные метиленовые группы, способные участвовать в построении ДАЭ с циклоалкеноновым (циклопентенон или циклогексенон) этеновым мостиком. С одной стороны, такие ДАЭ будут содержать сильную акцепторную карбонильную группу, которая обеспечит несимметричность молекулы. С другой стороны, они могут быть введены в реакции дальнейшей модификации, для улучшения свойств и/или придания определенных функций [8]. Использование различных (гетеро)ароматических заместителей в «дважды» несимметричных ДАЭ на основе циклоалкенонов должно позволить более тонко отследить влияние структуры на строение и фотохимические свойства.



Применение этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в синтезе ДАЭ ограничивается получением 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов (Схема 6, реакция 1), первый представитель которых был получен Borsche в 1939 г [94], а серия из восьми соединений – Шириняном и Шимкиным в 2012 году [63]. В то же время, неизвестно использование этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в синтезе ДАЭ на основе циклоалкенонов с использованием реакций циклизации дивинилкетонов по Назарову и аннелирования халконов по Робинсону (Схема 6, реакции 2 и 3). Таким

образом, данный класс кетозэфиров обладает нераскрытым потенциалом для разработки методов получения несимметричных ДАЭ различного строения.

Схема 6



Исходными положениями к проведению настоящего исследования стали:

- Отсутствие эффективных методов получения несимметричных светочувствительных ДАЭ;
- Отсутствие систематических данных о фотохимических свойствах и превращениях несимметричных светочувствительных ДАЭ (в первую очередь, «дважды» несимметричных);
- Нераскрытый потенциал этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в синтезе функционализированных алициклических производных, включая несимметричные светочувствительные ДАЭ.

Целью настоящей работы являлась разработка универсальной синтетической платформы для получения несимметричных светочувствительных ДАЭ на основе малоизученного класса соединений, этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов, и изучение их фотохимических свойств и превращений (с акцентом на эффект «двойной несимметричности») с целью разработки функциональных переключателей и новых синтетически привлекательных фотохимических превращений.

III. Обсуждение результатов

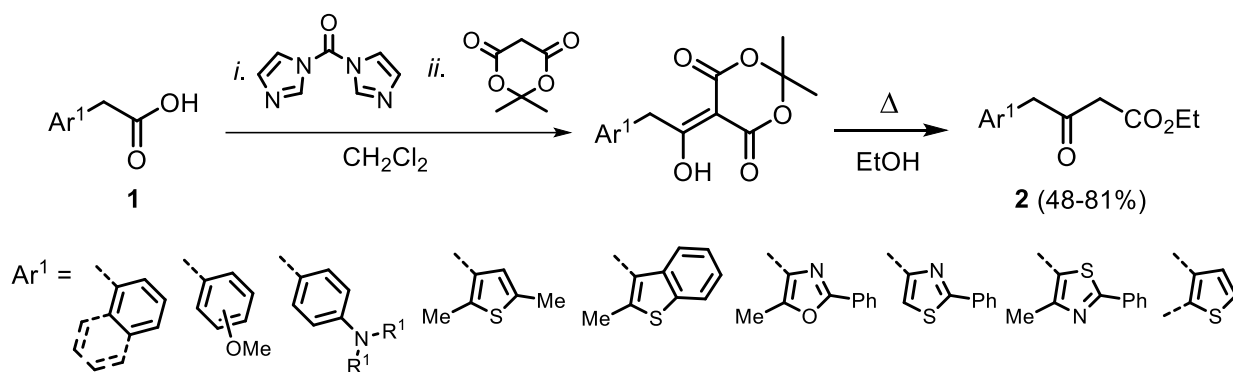
III.1 Синтез несимметричных ДАЭ и их превращения

III.1.1 Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

Ранее было показано, что этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов могут быть использованы для получения несимметричных ДАЭ цикlopентенонового ряда с заместителями на основе тиофена, бензотиофена и бензола [94][63]. В данной части работы была впервые исследована возможность получения 2,3-дизамещенных цикlopентенонов с различными гетероциклическими заместителями, включая производные азолов (оксазол, триазол, имидазол, пиразол). Интерес в использовании азольных заместителей в структуре несимметричных ДАЭ обусловлен их положительным влиянием на свойства, включая светоустойчивость и высокую эффективность фотохромных реакций благодаря нековалентным взаимодействиям [62][56][75].

В качестве исходных соединений для синтеза несимметричных ДАЭ была использована серия кетофиров **1** (Схема 7). Они были синтезированы ацилированием кислоты Мельдрума арилукусными кислотами **1** в присутствии *N,N'*-карбонилдиимидазола [93].

Схема 7



Для получения 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, кетоэфиры **2** были проалкилированы 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-онами **3** в присутствии натрия с последующей циклизацией промежуточного дикетона **4** в водно-спиртовом растворе щелочи (Схема 8). В целом было синтезировано более 40 новых соединений **5-8** с выходами 15-62% на две стадии, которые можно разделить на три серии Таблица 1. Серия 1 состоит из пар изомерных «дважды» несимметричных ДАЭ (**5a/5b**, **5c/5d**, **6a/6b**, **7a/7b**, **7c/7d**, а также ранее описанные **6c/6d** [63]), для которых ожидалось определить эффект расположения карбонильной группы на фотохимические

свойства (эффект «отсутствия симметрии»). Для изучения влияния гетероциклических заместителей на фотохимические свойства были получены производные с тиофеном (**5g-n**) и бензолом (**6e-p**) во втором положении циклопентенона (Серия 2). Эффект заместителей в азольном цикле был изучен в Серии 3 (ДЭА **8**).

Схема 8

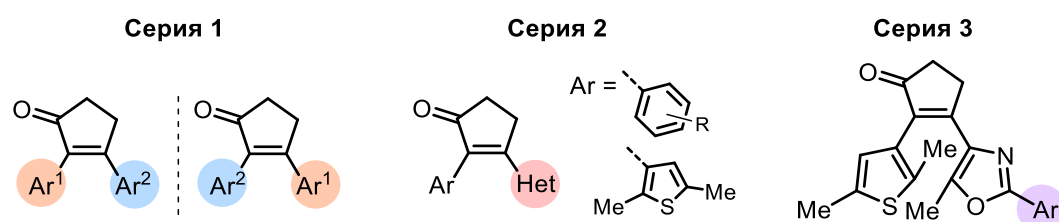
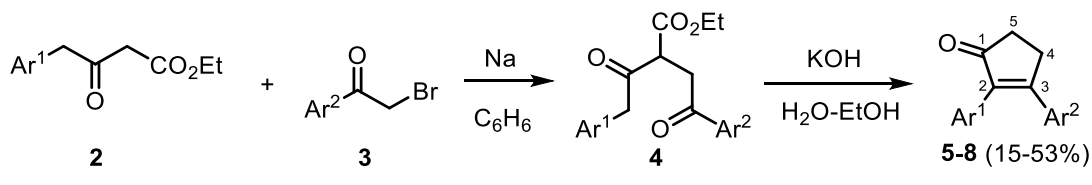


Таблица 1. Структура синтезированных 2,3-ди(гетеро)арилциклопент-2-ен-1-онов **5**.

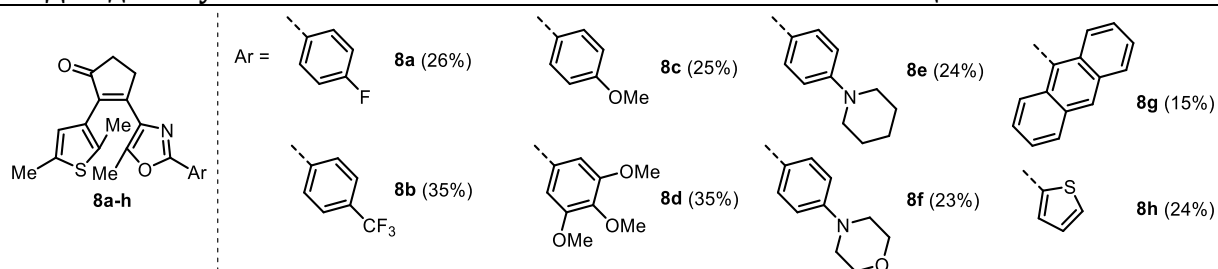
Структура			η, %	Структура			η
№	Ar ¹	Ar ²		№	Ar ¹	Ar ²	
I. Пары «дважды» несимметричных ДАЭ							
5a			40	6c*			66
5b			32	6d*			71
5c			32	7a			25
5d			26	7b			40
6a			35	7c			30
6b			27	7d			20
II. ДАЭ для изучения влияния заместителей на фотохимические свойства							
5e*			60	5j			35
5f			33	5k			46
5g			21	5l			34

Структура			η, %	Структура			η
№	Ar ¹	Ar ²		№	Ar ¹	Ar ²	
5h			25	5m			20
5i			22	5n			21

III. ДАЭ для изучения влияния заместителей на фотохимические свойства

6e			20	6n			37
6f			26	6o			43
6g			29	6p			52
6h			53	6q			26
6i			49	6r			25
6j			39	6s			62
6k			44	7e			45
6l			40	7f			45
6m			27				

IV. ДАЭ для изучения влияния заместителей в оксазольном кольце



* Данные соединения ранее были описаны [63].

В данном разделе была впервые продемонстрирована универсальность использованного метода для получения разнообразно замещенных 2,3-ди(гетеро)арилциклопент-2-ен-1-онов. При этом нами был в ряде случаев обнаружен ранее неизвестный побочный процесс, связанный с диалкилированием кетоэфиров **2**.

Использование стандартных условий (взаимодействие 1 экв. кетоэфира с 1.05 экв. натрия с последующим добавлением 1 экв. бромкетона **3**) в случае электронакцепторных заместителей на основе оксазола, тиазола и нитробензола привело к образованию циклопентенонов **10a,b** без дополнительно стадии циклизации с выходом 24-42% (Схема 9, Таблица 2). Эта реакция показывает принципиальную возможность получения производных 5-(2-оксоэтил)циклопентенона из кетоэфиров **2**. Действительно, использование 2 экв. бромкетона и 2.1 экв. натрия привело к соединениям **10b,d,f** с выходами 25-37% без дополнительной стадии циклизации, то есть интермедиат **9** в условиях реакции нестабилен и циклизуется в конечный продукт. Повышение количества основания (натрия) в реакционной смеси позволило увеличить выход **10b** до 54%.

Схема 9

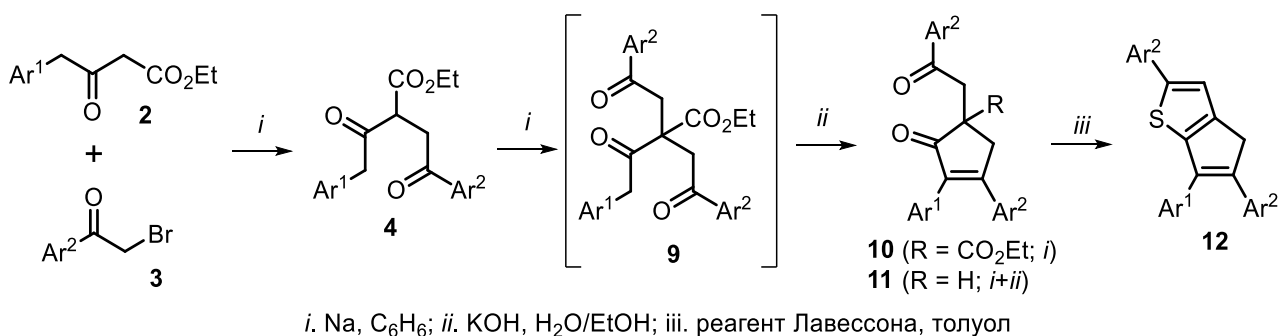


Таблица 2. Продукты диалкилирования кетоэфиров **2**.

Структура		Продукт	Структура		Продукт
Ar ¹	Ar ²		Ar ¹	Ar ²	
		10a (24%) ^a			10d (25%) ^b 11d (36%) 12d (61%)
		10b (42%) ^a			4e (51%) ^a
		10b (37%) ^b			11e (47%)
		10b (54%) ^c			12e (58%)
		4c (91%) ^a			10f (36%) ^b
					12f (70%)
		4c (91%) ^a			11g (34%)
					12g (55%)

Ar = *para*-метоксифенил-

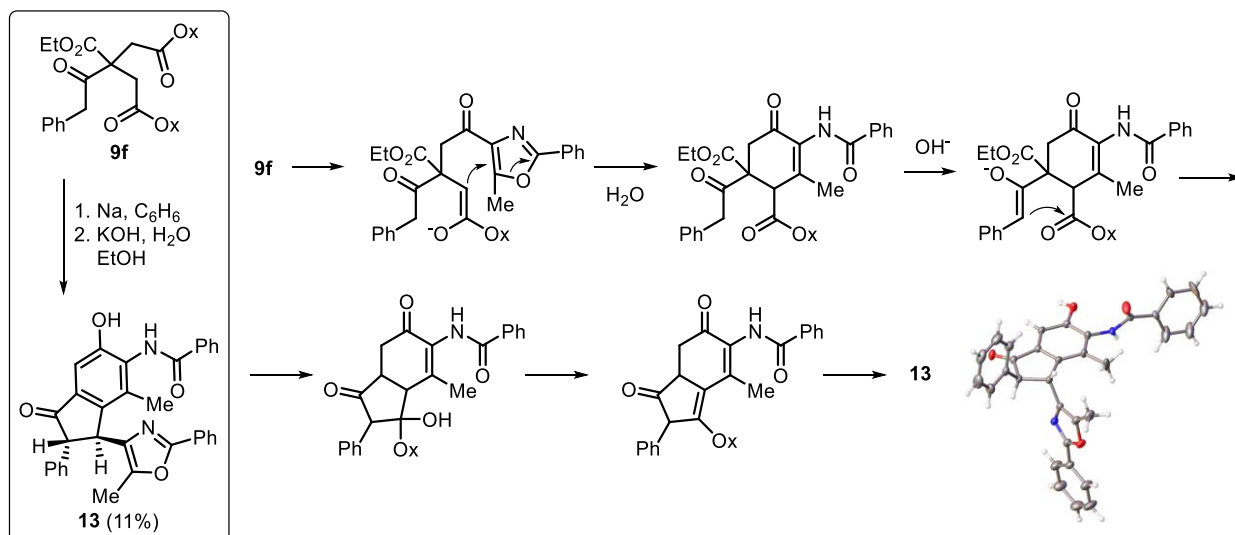
Соотношение **2** / **3** / Na: ^a 1 : 1 : 1.05; ^b 1 : 2 : 2.1; ^c 1 : 2 : 3.15.

Продукты **10** могут быть омылены/декарбоксилированы до соединений **11**. Последние представляют собой 1,4-дикетоны, которые являются ценными субстратами в реакциях гетероциклизации (синтез Пааля-Кнорра [95]), и могут использоваться в синтезе получения гетероаннелированных производных

циклопентена. Найденный подход к производным 5-(2-оксоэтил)циклопентенона дополняет методы получения этих соединений, описанные ранее [96][97][98]. Возможность гетероциклизации **11** была показана с помощью реакции с реагентом Лавессона, которая привела к замещенным 4*H*-циклопента[*b*]тиофенам **12** с выходами 55-70%.

При обработке реакционной смеси реакции получения **11f** водно-спиртовым раствором щелочи был выделен необычный продукт **13** (Схема 10), строение которого было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Соединение **13** представляет собой замещенный инданон, образовавшийся, вероятно, в результате циклизации интермедиата **9f**. Последние, как было сказано выше, неустойчивы и циклизируются в **10** даже в присутствии следов оснований. Альтернативным путем циклизации **9f**, по всей видимости, является атака карбаниона по оксазольному циклу, в результате которого образуется шестичленный цикл будущего инданона. На следующей стадии происходит циклизация с образованием скелета инданона. Завершает каскад изоароматизация с образованием **13**. Интересной особенностью процесса является раскрытие оксазола с образованием амида – характерное свойство гетероцикла, ярко проявившее себя в ходе изучения процесса фотоперегруппировки несимметричных ДАЭ (раздел III.3).

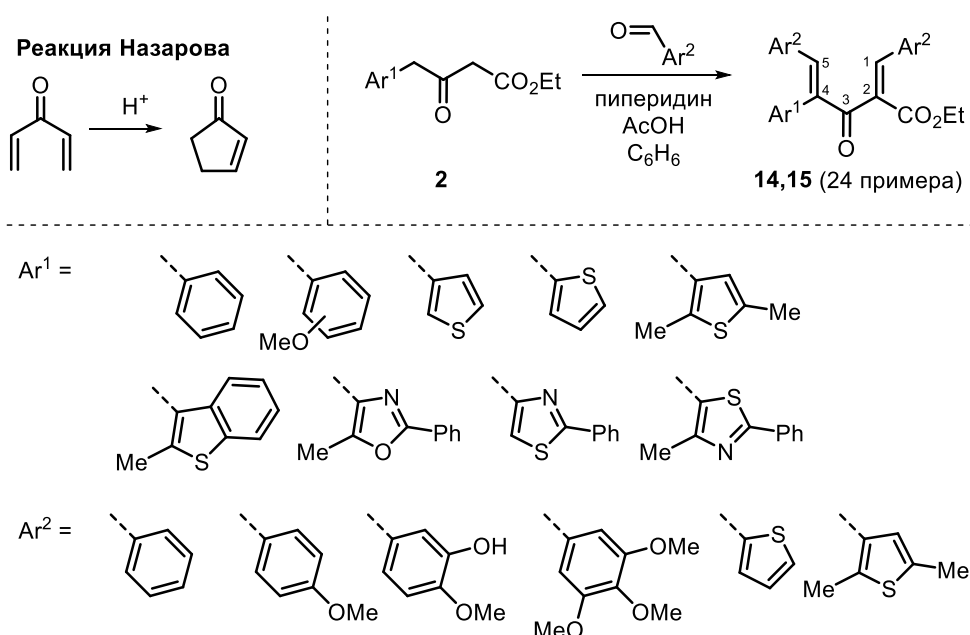
Схема 10



III.1.2 Кислотно-катализируемые реакции дивинилкетонов

Классическим методом построения циклопентенонового ядра является циклизация дивинилкетонов по Назарову [99] (Схема 11). В настоящее время эта реакция превратилась в мощный метод синтеза разнообразных функционализированных производных алициклических соединений [100][101][102]. До нашей работы большинство исследований касались циклизации алкилзамещенных дивинилкетонов, тогда как три(гетероарил)замещенные производные были практически не изучены (в ряде работ была изучена циклизация трифенилзамещенных дивинилкетонов [103][104][105]).

Схема 11

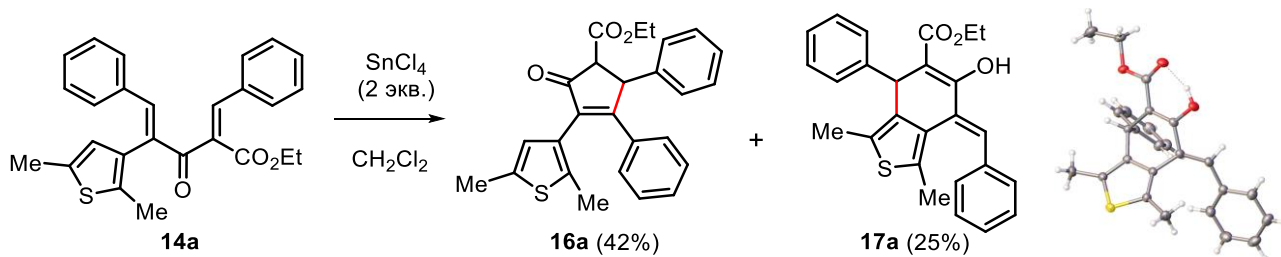


Две активированные метиленовые группы в кетозэфирах **2** позволили получить серию ранее неизвестных дивинилкетонов **14-15** конденсацией с ароматическими альдегидами в присутствии пиперидина и уксусной кислоты в условиях азеотропной отгонки воды (Схема 11, ранее данный подход успешно применялся для однократной конденсации альдегидов с метилен-активными соединениями [106]). Выходы составили от 31 до 94%, были получены производные с различными электроакцепторными и электронодонорными заместителями. Всего было получено более 20 ранее неизвестных дивинилкетонов **14,15**.

Реакции дивинилкетонов **14-15** были изучены в присутствии кислот Льюиса и Брендстеда. При взаимодействии дивинилкетона **14a** с избытком хлорида олова(IV) были выделены два продукта циклизации (Схема 12). Циклопентенон **16a**, выделенный с выходом 42%, является ожидаемым продуктом кислотно-

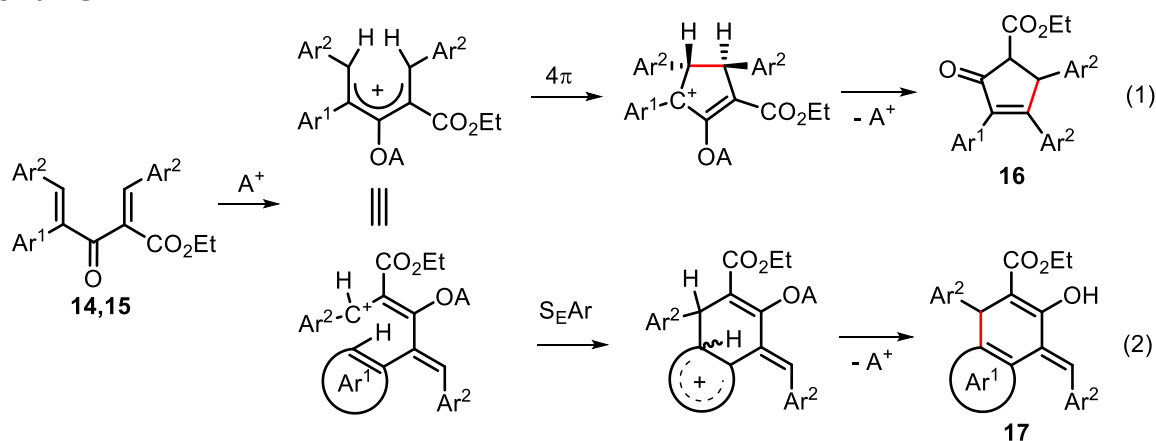
индуцируемой 4π-электронной циклизации дивинилкетона – реакции Назарова. Неожиданным побочным продуктом реакции стало соединение **17a**, имеющее в своей основе аннелированное тиофеновое кольцо, структура которого была установлена¹ методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Выход этого продукта составил 25%.

Схема 12



Образование продукта **17a** свидетельствует о том, возможен альтернативный реакции Назарова (Схема 13, реакция 1,) путь циклизации дивинилкетонов в присутствии кислот, заключающийся во внутримолекулярной атаке карбокатиона по ароматическому заместителю Ar^1 (Схема 13, реакция 2). Эта реакция представляет собой электрофильное ароматическое замещение с образованием циклогексенонового фрагмента.² Ранее такой тип реакционной способности дивинилкетонов описан не был. Кето-енольное таутомерное равновесие в **17** оказалось полностью сдвинуто в сторону енола, в котором экзоциклическая двойная связь оказывается сопряжена с двойной связью енола.

Схема 13



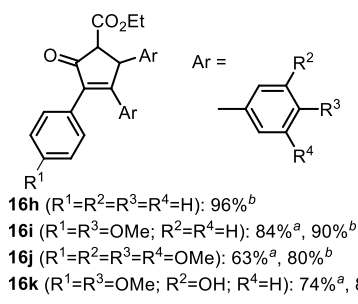
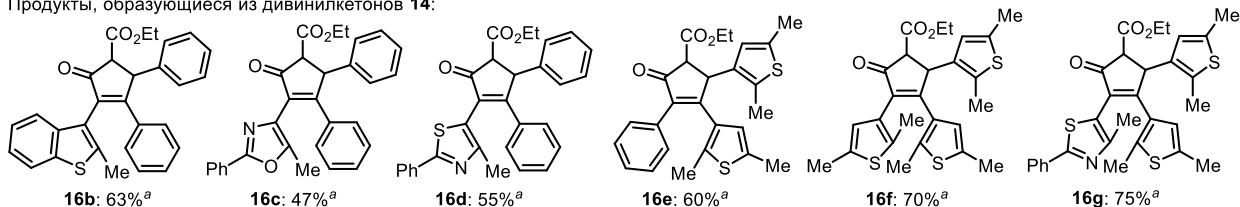
¹ В оригинальной публикации (*Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 234-241) была предложена неверная структура соединений **17a** и **17j**.

² Согласно последним данным, эта реакция может также рассматриваться как 6π-электронная термическая циклизация (Ядыков, А.В. Циклизация поляризованных и неполяризованных триарилдивинилкетонов: диссертация канд. хим. наук, 2022, ИОХ РАН).

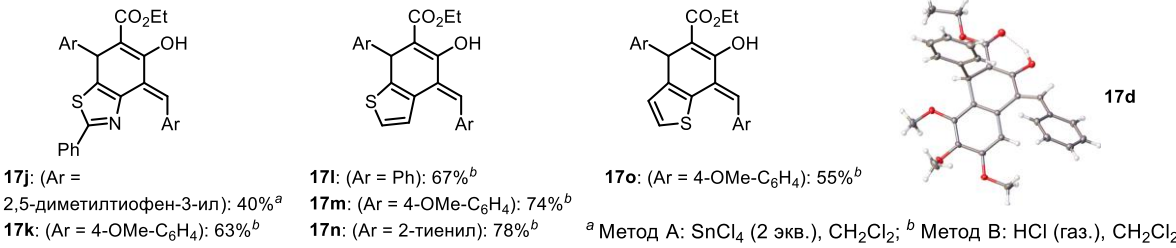
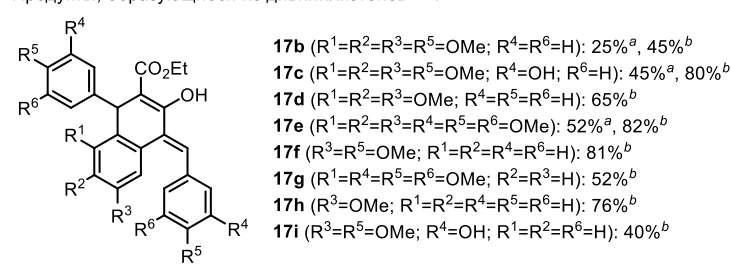
Все полученные дивинилкетоны вступают в реакции кислотно-индуцированной циклизации (Рисунок 3), направление которой зависит от природы заместителя в α -положении дивинилкетона (Ar^1). Если отсутствует возможность электрофильной атаки по α -положению заместителя Ar^1 вследствие стерических (производные триазола, бензотиофена, оксазола с метильным заместителем) или электронных эффектов (фенил, *para*-метоксифенил), то реализуется стандартный сценарий взаимодействия дивинилкетона с кислотой, т.е. циклизация по Назарову с образованием производных циклопентенона **14** с выходами 47-84%. В отличие от **14a**, циклизация **14f**, также содержащего 2,5-диметилтиофен в α -положении, привела к фотохромному продукту **16f** с высоким выходом 70%.

Рисунок 3

Продукты, образующиеся из дивинилкетонов **14**:



Продукты, образующиеся из дивинилкетонов **15**:

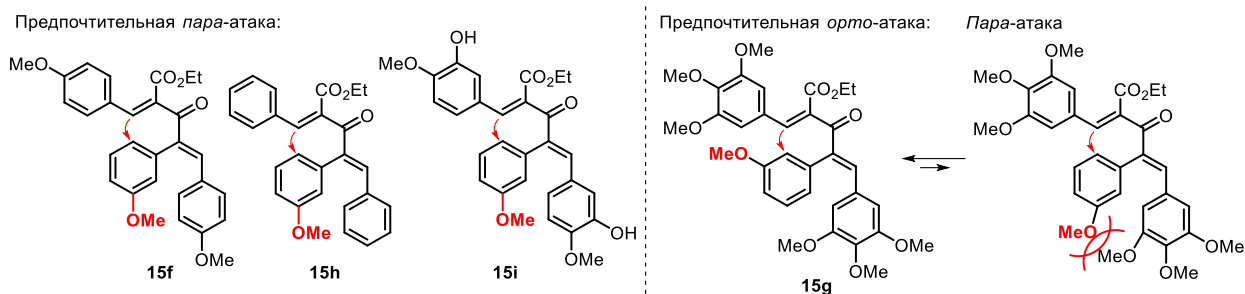


Если же электронные эффекты в Ar^1 благоприятствуют электрофильному замещению (например, по позициям 2 и 6 в 3,4,5-триметоксифенильной группе), то реакция по механизму S_E^{Ar} становится доминирующей и образуются производные 1,4-дигидронафталина **17b-i** (структура **17d** доказана с помощью РСА) или их гетероциклические аналоги: производные бензотиофена **17l-o** или бензотиазола **17j,k**. Выходы этой реакции при использовании хлорида олова(IV) составили 25-45%. Нами было обнаружено, что более удобным кислотным реагентом, чем кислоты Льюиса, является газообразный хлористый водород, использование которого

приводит к целевым продуктам с более высоким выходом. В случае циклизации **15c** замена кислотного агента позволила увеличить выход с 45 до 80%. Аналогичное увеличение выходов было достигнуто и в случае циклизации по Назарову.

Важно отметить селективность электрофильной атаки в случае, когда заместителем в α -положении дивинилкетона Ag^1 является 3-метоксибензол (Рисунок 4). В случае дивинилкетонов **15f,h,i** был выделен продукт *пара*-атаки по α -заместителю, тогда как для **15g** – продукт *орто*-атаки. Такая региоселективность объясняется стерическим фактором: для **15g** *пара*-атака маловероятна из-за отталкивания с объемным 3,4,5-триметоксифенильным заместителем в соответствующем конформере.

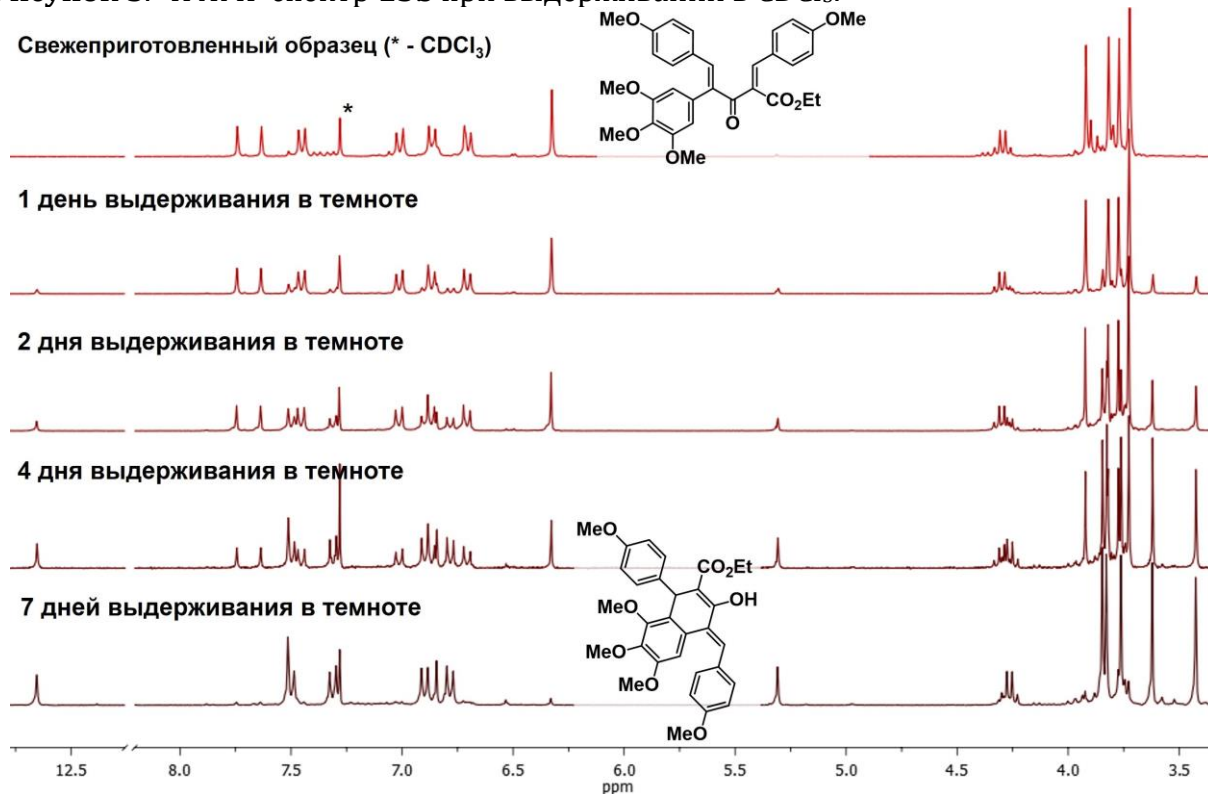
Рисунок 4



Более удобным кислотным реагентом по сравнению с хлоридом олова(IV), является газообразный хлористый водород. Использование последнего приводило к целевым продуктам **16** и **17** с более высокими выходами. Например, в случае дивинилкетона **15c** выход соответствующего производного дигидронафталина увеличился с 45 до 80%.

Дивинилкетоны с электронодонорными заместителями показали экстремальную чувствительность к кислотам. Так, циклизация дивинилкетона **15b** протекала уже при выдерживании раствора в хлороформе при комнатной температуре в темноте. Количественное превращение в производное дигидронафталина **17b** происходило в течение 7 дней, что наблюдалось с помощью ЯМР мониторинга (Рисунок 5).

Рисунок 5. ^1H ЯМР спектр **15b** при выдерживании в CDCl_3 .



Согласно результатам рентгеноструктурного анализа для соединений **17a** и **17d**, а также полного соотнесения сигналов ЯМР спектров для соединений **17e,i,m**, выполненного с применением двумерных методик,³ двойная связь имеет *E*-конфигурацию. Соединения существуют исключительно в виде енолов, в стабилизации которых вносит вклад водородная связь между гидроксилом и карбонилom сложноэфирной группы.

Полученные соединения интересны с разных точек зрения: тогда как **16f,g** являются типичными фотохромами, полиметоксизамещенные соединения **16i-k** и **17b-i** интересны с точки зрения биологической активности, поскольку их можно рассматривать как аналоги природных изофлавоноидов, колхициновых алкалоидов, а также комбретастинов [107][108].

³ Результаты двумерных ЯМР экспериментов доступны по ссылке: https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.orglett.6b03023/suppl_file/ol6b03023_si_001.pdf

III.1.3 Несимметричные ДАЭ на основе циклогексенона

Аннелирование халконов ацетоуксусным эфиром (АУЭ), является известным методом получения циклогексенонов, содержащих ароматические заместители в 3 и 5 положениях карбоцикла [109][110]. В то же время, кетоэфиры **2** в данной реакции ранее не применялись. Мы обнаружили, что кетоэфиры **2** реагируют с халконами **18** в присутствии гидроксида калия в этаноле с образованием ранее неизвестных 2,3,5-триарилзамещенных циклогексенонов **19** с выходами 26-74% (Схема 14, Таблица 3).

Схема 14. Синтез производных циклогексенона.

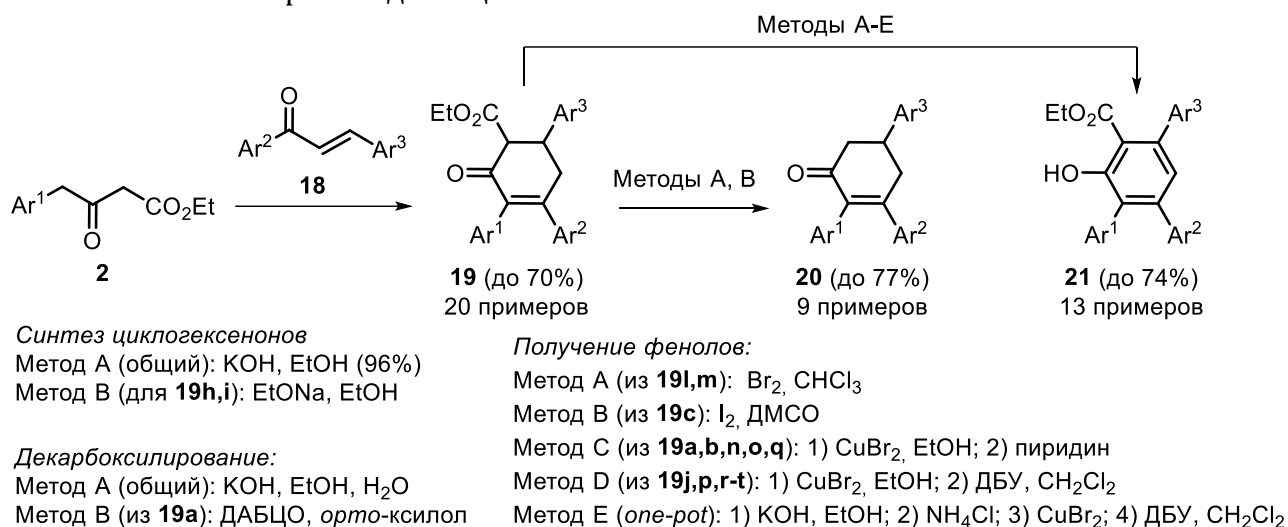
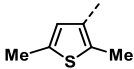
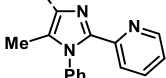
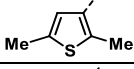


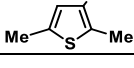
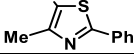
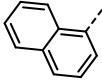
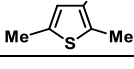
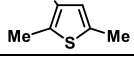
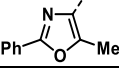
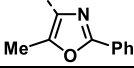
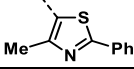




Таблица 3. Строение полученных циклогексенонов и их производных.

№	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Выход 19 (метод)	Выход 20 (метод)	Выход 21 (метод)
a			Ph	26%	61% (B)	69% (C)
b			Ph	63%	61% (A)	45% (C)
c			Ph	58%	-	36% (B)
d			PMP	49%	-	-
e			Ph	43%	68% (A)	-
f			Ph	32%	47% (A)	-
g			Ph	37%	51% (A)	-
h			Ph	60% (B)	39% (A)	-

№	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Выход 19 (метод)	Выход 20 (метод)	Выход 21 (метод)
i			Ph	57% (B)	77% (A)	-
j				45%	-	61% (D) 22% (E)
k			Ph	35%	-	-
l	Ph	Ph	Ph	70%	73% (A)	74% (A) 63% (C) 72% (D) 25% (E)
m		Ph	Ph	34%	-	55% (A) 30% (E)
n		Ph	Ph	39%	-	60% (C) 29% (E)
o	Ph		Ph	34%	-	49% (C) 30% (E)
p		Ph	Ph	40%	-	49% (D) 37% (E)
q	Ph		Ph	63%	19% (A)	64% (C) 30% (E)
r	Ph		Ph	68%	-	71% (D) 30% (E)
s	Ph	Ph		60%	-	50% (D) 28% (E)
t	Ph	Ph		63%	-	35% (D) 23% (E)

^a PMP = *para*-метоксифенил;

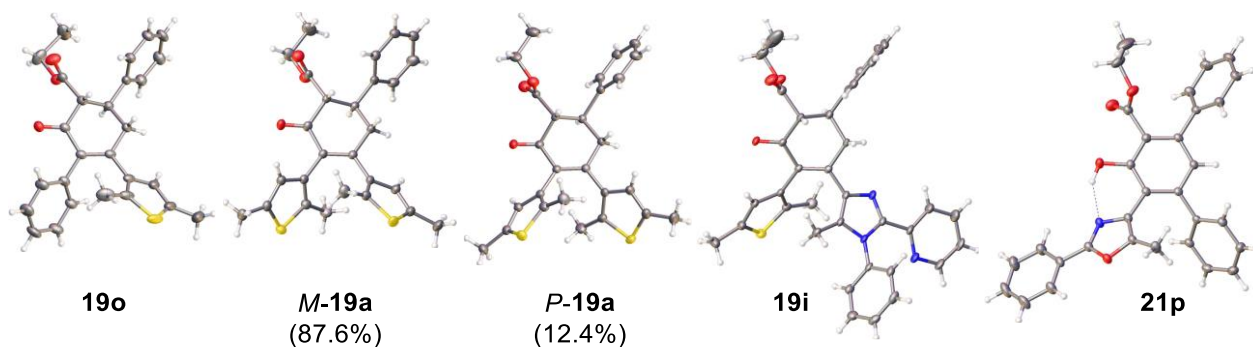
Наибольший выход был получен для фенил-замещенных кетоэфира и халкона, которые образовали соответствующий циклогексенон **19l** с выходом 70% (Таблица 3). Использование кетоэфиров и халконов с различными ароматическими заместителями позволило получить как несимметричные фотохромные ДАЭ **19a-g,k** (выходы 26-63%), так и несимметричные ДАЭ на основе бензола **19m-t** (выходы 34-68%). Однако целевые циклогексеноны **19h,i** не удалось выделить в реакции халконов на основе имидазола и кетоэфира с тиофеновым заместителем. Для их получения были подобраны другие условия, кипячение в присутствии этилата натрия в этаноле, которые привели к целевым соединениям с выходами 57-60%.

Отметим, что на данном этапе работы были синтезированы аналоги производных циклопентенона (раздел III.1.1), например, **5e/19a**, **5a/19b**, и т.п., что дало возможность оценить эффект размера карбоцикла мостика на строение и

свойства ДАЭ. С другой стороны, были получены пары «дважды» несимметричных ДАЭ **19b/19e**, **19n/19o** и **19p/19q**.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа трех соединений ряда **19** (Рисунок 6), циклогексеноновое кольцо принимает искаженную конформацию «полукресло» («софа»), в которой из плоскости кольца выходит атом С-5, несущий фенильную группу. Последняя во всех случаях принимает экваториальное положение. Ароматические заместители в положениях 2 и 3 свободно вращаются и для всех изученных диарилэтенов принимают фотоактивную антипараллельную конформацию. В кристалле дитиенилэтен **18a** представлен в виде двух конформеров, отличающихся спиральностью поворота тиофеновых заместителей.

Рисунок 6

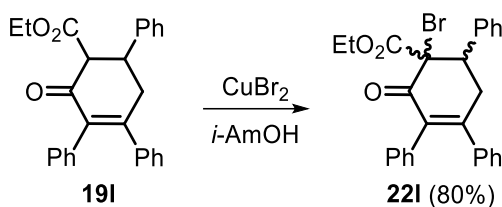


Наличие сложноэфирной группы в **19** оказывает существенное влияние на фотохимические свойства (см. раздел III.4.2). Сложноэфирная группа в **19** может быть омылена/декарбоксилирована кипячением в водно-спиртовом растворе щелочи (выходы 19-77%) или в ксилоле в присутствии ДАБЦО (**20a** с выходом 61%) [111].

Использование фенольного фрагмента в хромофорной системе диарилэтенов приводит к соединениям с интересными свойствами [112][113]. Циклогексеноны **19** были использованы для получения фенолов **21** – ранее неизвестных триарилзамещенных аналогов салициловой кислоты (Схема 14). Во всех использованных методах использовалось галогенирование с последующим термическим или основно-индуцированным дегидрогалогенированием / изоароматизацией. Метод, основанный на использовании брома с последующим кипячением, хорошо подходит для получения фенолов с бензольными/нафталиновыми заместителями (выходы 55-74%), тогда как в случае производных тиофена это может привести к нежелательному бромированию в гетероцикл [114]. Использование иода в ДМСО [115] приводит к образованию побочного продукта иодирования в 4 положении фенола. Оптимальным методом

оказалось галогенирование **19** бромидом меди(II)[114] с последующей обработкой основаниями (пиридин или 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ)). Этот способ позволяет получать фенолы **21** с выходами 35-71%. Строение фенола **21p** было доказано с помощью РСА (Рисунок 6). Синтез фенолов также может быть осуществлен *one-pot* из ацетил-замещенной ароматики с выходами 22-37% на четыре стадии (синтез халкона, аннелирование кетозэфирами **2**, бромирование, дегидробромирование/изоароматизация). Соединения **19** могут быть также пробромированы по α -положению циклогексенона с использованием бромида меди в изоамиловом спирте⁴, соответствующий продукт **22i** был выделен с выходом 80% (Схема 15).

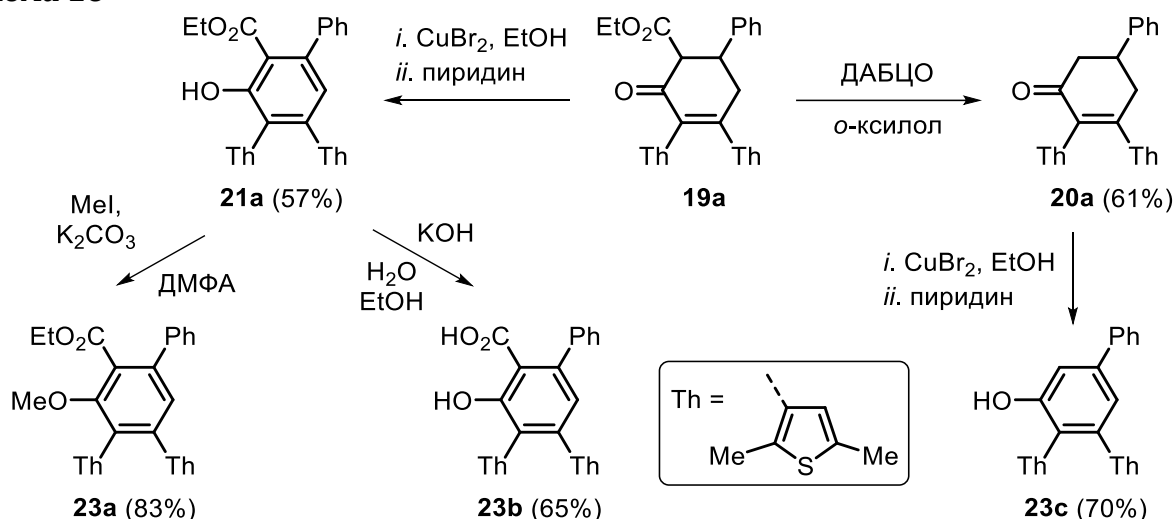
Схема 15



Вышеописанные методы использовались для получения производных этил 2-гидроксibenзоата **21**. На примере циклогексенона **19a** был синтезирован ряд других производных салициловой кислоты (Схема 16). Декарбоксилирование в присутствии ДАБЦО в ксилоле привело к **20a** с выходом 61%. Бромированием CuBr_2 в этаноле с последующей обработкой пиридином были синтезированы фенолы **21a** и **23c** с хорошими выходами 57-70%. Фенол **21a** может быть модифицирован посредством алкилирования до метокси-производного **23a** или омыления до аналога салициловой кислоты **23b** с высокими выходами 65-83%.

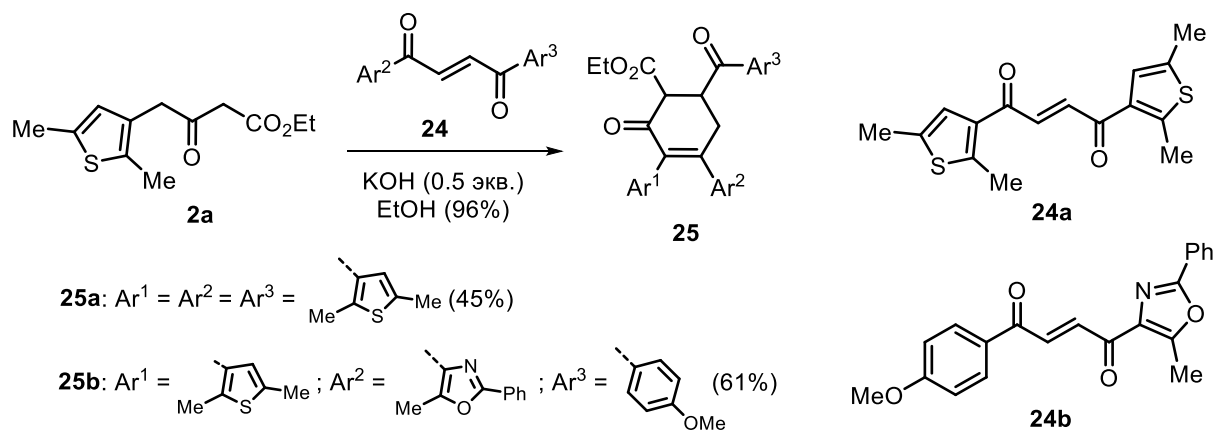
⁴ Согласно неопубликованным данным Шириняна и Лоншакова, изоамиловый спирт в качестве растворителя обеспечивает более эффективное бромирование производных циклопентенона и циклогексенона.

Схема 16



Еще одним практически неизученным аспектом аннелирования по Робинсону является взаимодействие β -кетозэфиров с 1,4-диарилзамещенными бут-2-ен-1,4-онами **24** (Схема 17). Известен лишь один пример конденсации АУЭ с соединением ряда **24** [116]. Два ранее неизвестных 1,4-дигетарилбут-2-ен-1,4-она **24a,b** были синтезированы согласно недавно описанной методике окислительным сочетанием соответствующих ацильных производных [117]. Мы показали, что реакция последних с кетозэфиром **2a** идет довольно гладко и приводит к циклогексенонам **25**, которые являются аналогами соединений **19** с дополнительной карбонильной группой в 5 положении циклогексенона.

Схема 17



III.1.4 Окислительная димеризация кетоэфиров

Во время синтеза многочисленных производных циклопентенона с тиофеновым заместителем (раздел III.1.1), нами в ряде случаев был выделен неожиданный фотохромный продукт **26**, который представляет собой 2,3-дितिенилзамещенный циклопентенон с дополнительными метильной и гидроксильной группам в 4 положении карбоцикла (Схема 18). Это соединение образовалось в результате формальной димеризации кетоэфира **2a** (следы которого могут оставаться после первой стадии получения циклопентенонатов) при кипячении в водно-спиртовом растворе гидроксида калия. Строение **26** было установлено с помощью ЯМР спектроскопии (включая двумерные методики для полного соотнесения сигналов)⁵ и масс-спектрометрии.

Схема 18

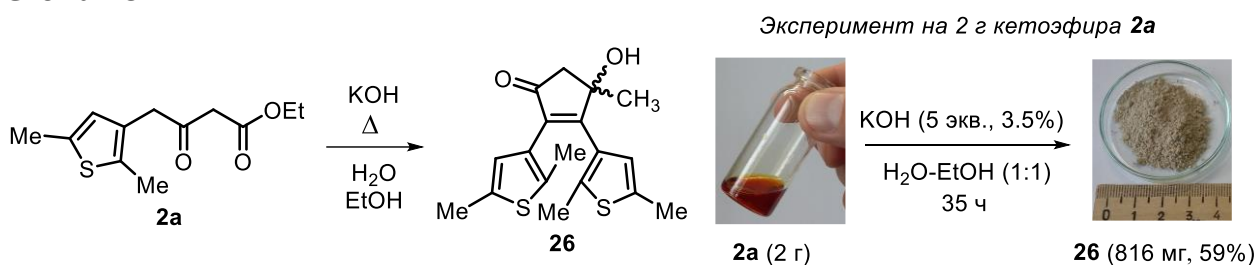


Таблица 4. Оптимизация синтеза ДАЭ **26**.

№	Основание	Растворитель	Выход 26
1	КОН (5 экв., 1%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	40%
2	КОН (5 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	57%
3	КОН (5 экв., 10%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	32%
4	КОН (5 экв., 3.5%)	EtOH (96%)	35%
5	КОН (5 экв., 3.5%)	EtOH (абс.)	10%
6	NaOH (5 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	38%
7	LiOH (5 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	39%
8	КОН (2 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	42%
9	КОН (10 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	30%
10	КОН (5 экв., 3.5%), 18-краун-6 (0.05 экв.)	EtOH/H ₂ O (1:1)	36%

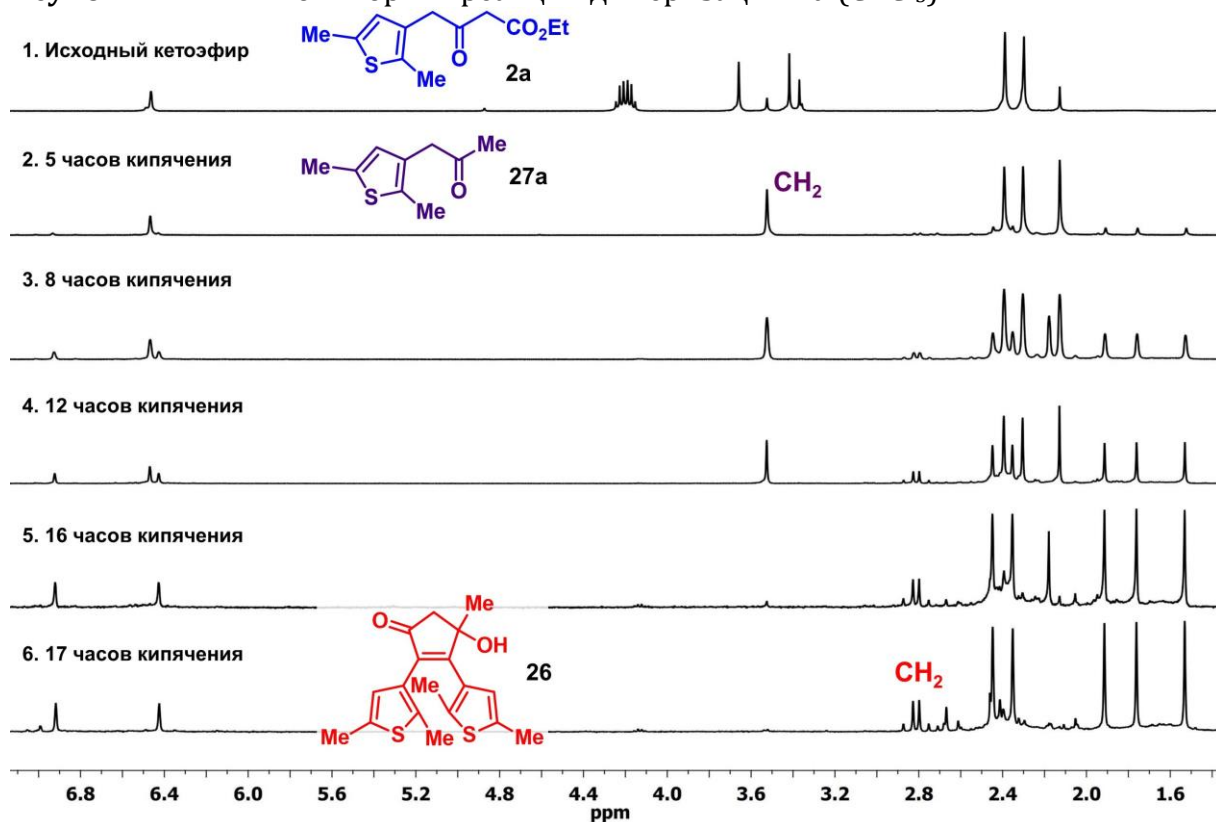
Оптимизация условий обнаруженного превращения проводилась в экспериментах на 1 г кетоэфира **2a** (Таблица 4). Варьирование растворителя (от сухого этанола до смеси этанол/вода 1:1), концентрации (от 1 до 10%), эквивалента (от 2 до 10 экв.) и природы щелочи (гидроксиды натрия, калия и лития) позволила

⁵ Результаты двумерных ЯМР экспериментов доступны по ссылке: https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.orglett.7b02143/suppl_file/ol7b02143_si_003.pdf

определить оптимальные условия, при которых выход реакции составил 57%. В эксперименте с использованием 2 г кетоэфира **2a** целевой продукт был получен с несколько большим выходом 59% (см. рисунок на Схеме 18).

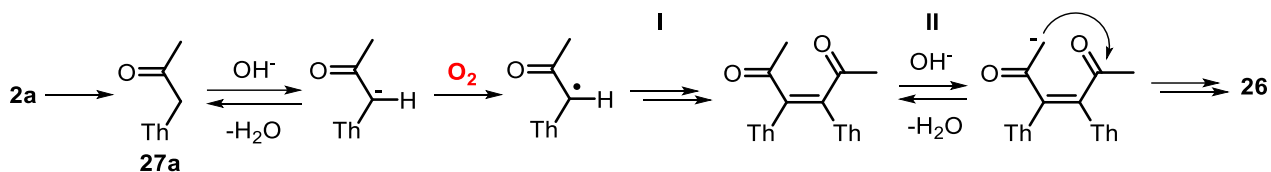
ЯМР мониторинг реакции позволил выяснить некоторые подробности данного превращения. После 5 часов кипячения наблюдалась полная конверсия исходного кетоэфира в продукт его омыления/декарбоксилирования, кетон **27a** (Рисунок 7). Дальнейшее кипячение приводит к постепенному превращению кетона в конечный продукт, ДАЭ **26**. Практически полная конверсия была достигнута после 17 ч.

Рисунок 7. ^1H ЯМР мониторинг реакции димеризации **2a** (CDCl_3).



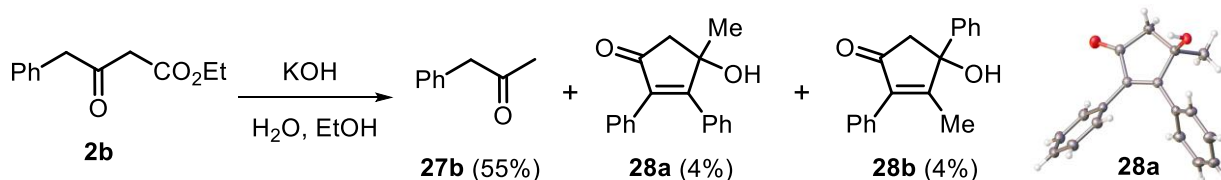
Предполагаемый механизм реакции включает в себя декарбоксилирование **2a** до кетона **27a** с последующей окислительной димеризацией до 3,4-дизамещенного гекс-3-ен-2,5-диона, внутримолекулярная циклизация которого приводит к **26** (Схема 19). Данный механизм носит предварительный характер и требует уточнения. Отдельные стадии механизма описаны в литературе, например, известны окислительное сочетание цианометил-замещенных гетероциклов [18] (аналогично стадии I, схема 19) и внутримолекулярная альдольная конденсация [118] (стадия II). Тем не менее, подобная димеризация с образованием производных циклопентенонов в литературе не описана.

Схема 19



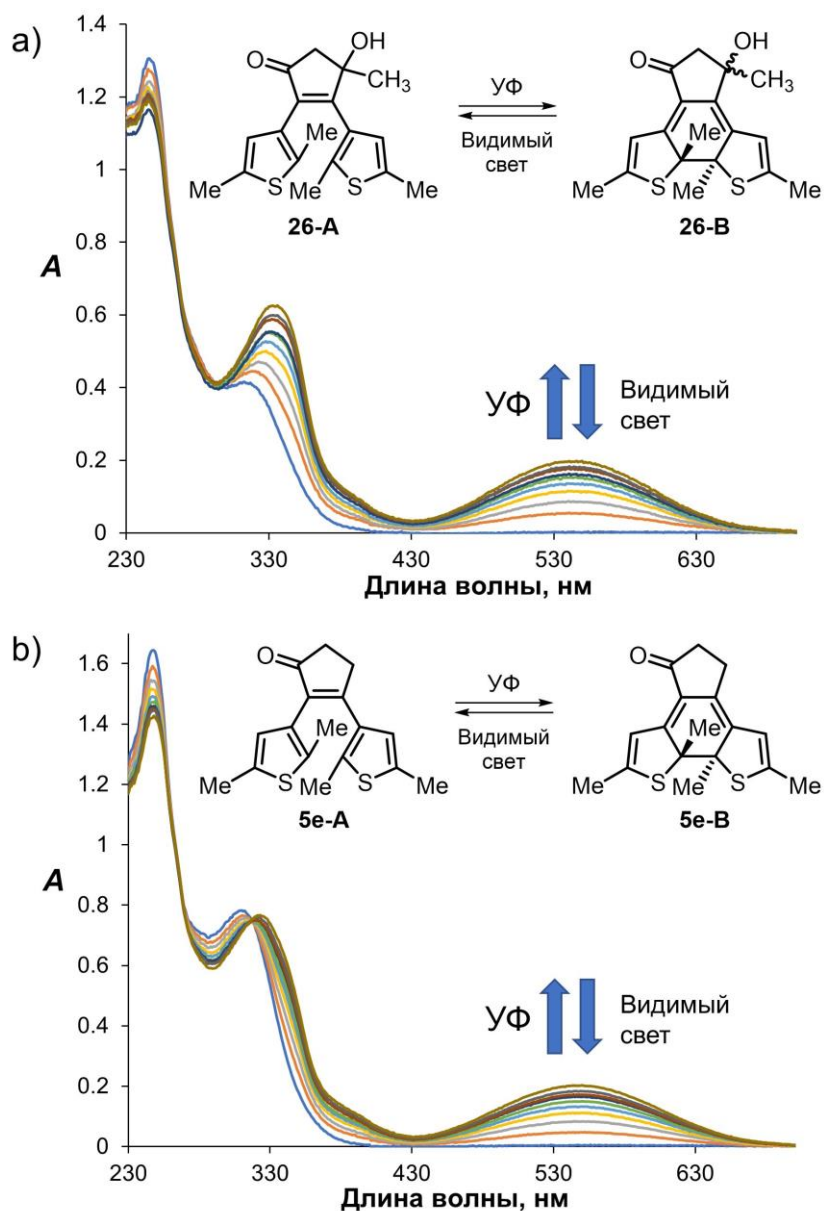
В случае кетоэфира на основе бензола **2b**, кипячение в водно-спиртовом растворе щелочи приводит преимущественно к образованию 1-фенилпропан-2-она **27b** с выходом 60% (Схема 20). Наряду с ним были выделены два изомерных циклопентенона **28a** и **28b** с общим выходом 8%. В ЯМР спектрах обоих продуктов наблюдаются сигналы метиленовой группы (в виде двух дуплетов, образующих систему АВ), метила и двух фенильных групп. Структура одного из продуктов, **28a**, была доказана с помощью РСА, который показал, что это соединение является аналогом **26**. Для второго продукта была предложена структура **28b**.

Схема 20



Таким образом, нами обнаружен ранее неизученный тип реакционной способности этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов **2**, которые могут вступать в реакцию окислительной димеризации с образованием производных циклопентенона. В случае кетоэфира на основе тиофена **2a**, данная реакция может быть масштабирована. Ее продукт, несимметричный ДАЭ **26**, представляет собой типичный фотохром, чьи фотохимические свойства очень похожи на таковые для описанного ДАЭ **5e** (Рисунок 8) [63]. Наличие химически активных функциональных групп в мостике (карбонил, гидроксил) позволяет рассматривать ДАЭ **26** в качестве исходного соединения для получения фотопереключаемых производных с улучшенными или заданными свойствами и функциями (см. следующий раздел).

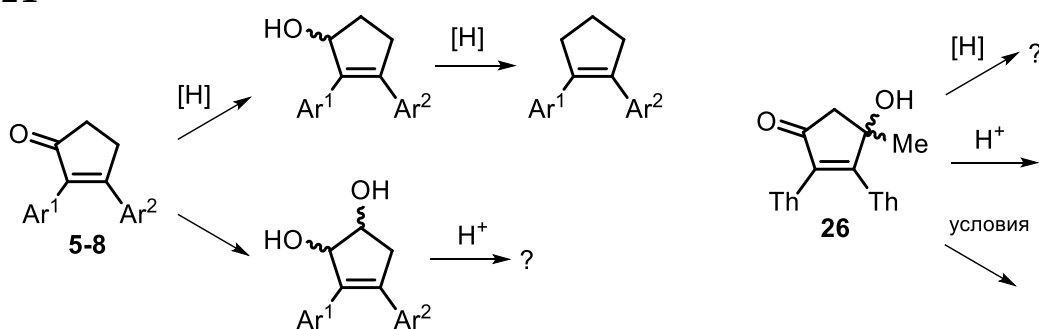
Рисунок 8. Изменения в спектрах поглощения ДАЭ **26** (а) и **5e** (b) при облучении УФ и видимым светом в ацетонитриле ($c \approx 10^{-5}$ М).



III.1.5 Химические модификации несимметричных ДАЭ

Разработка методов синтеза разнообразных несимметричных ДАЭ циклоалкенонового ряда позволила перейти к изучению их химических превращений. С целью получения новых знаний о классических превращениях были исследованы простые реакции восстановления несимметричных ДАЭ, а также кислотнo-индуцированные процессы гидрокси-замещенных производных циклопентена (Схема 21). Отдельно был продемонстрирован потенциал ДАЭ **26** в качестве доступного диарилэтена-«предшественника» для направленной модификации с целью получения соединений с заданными свойствами.

Схема 21



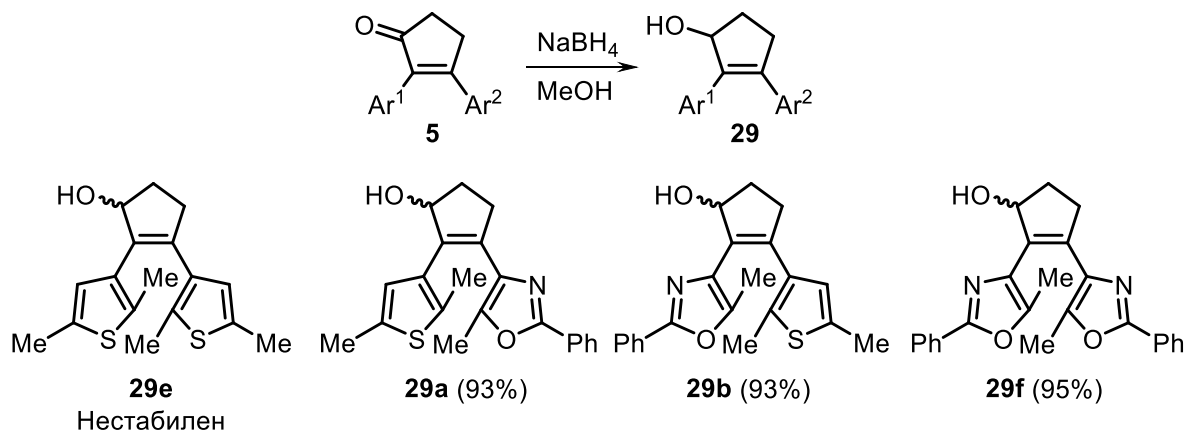
III.1.5.1. Восстановление несимметричных ДАЭ

Восстановление ДАЭ циклоалкенонового ряда с азольными заместителями до соответствующих циклоалкенолов (спиртов) интересно с точки зрения создания возможностей для внутримолекулярных водородных связей, которые способны стабилизировать фотоактивную антипараллельную конформацию и, следовательно, увеличить квантовый выход фотоциклизации [75][119][120]. С другой стороны, полное восстановление карбонильной группы открывает альтернативный синтетический путь к фотопереключаемым диарилэтенам на основе циклопентена, предложенным Feringa в конце XX века [121][50] и активно использующимся в химии материалов [30][122][123][39].

Взаимодействием некоторых полученных ДАЭ на основе циклопентенона с борогидридом натрия были получены с высокими выходами циклопентенолы **29a,b,f** (Схема 22). Они оказались стабильными в растворе соединениями и типичными фотохромами. В это же время, продукт **29e** с двумя тиофеновыми заместителями оказался неустойчивым соединением, которое претерпевало деструкцию даже при растворении в дейтерированном хлороформе. Стабильность **29a,b,f**, по-видимому,

обусловлена внутри- и межмолекулярными водородными связями гидроксильной группы с оксазольными циклами (см. раздел III.2).

Схема 22



Мы обнаружили, что полное восстановление ДАЭ циклоалкенонового ряда может быть осуществлено с помощью реакции ионного гидрирования триэтилсианом (реакция Курсанова [124], Схема 23) в присутствии трифторметансульфокислоты кислоты (модификация метода, предложенная Olah [125]). Данную реакцию проводили в инертной атмосфере в дихлорметане. Восстановление диарилэтенон с заместителями на основе оксазола и тиазола проходило гладко при комнатной температуре и позволило получить ДАЭ на основе циклопентена **30a,c-e** с выходами 60-71% (Таблица 5). Использование более основных азольных заместителей, таких как имидазол, имидазо[1,2-*a*]пиридин и имидазо[2,1-*b*]тиазола потребовало продолжительного кипячения и продукты **30b,f-j** были получены с меньшими выходами 40-64%. Метод также был применен к получению производных циклогексена, соответствующие соединения **31** были получены с выходами 51-58%.

Схема 23

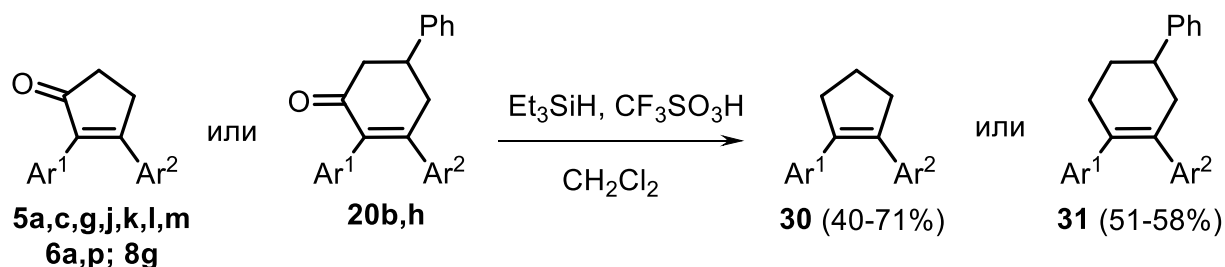
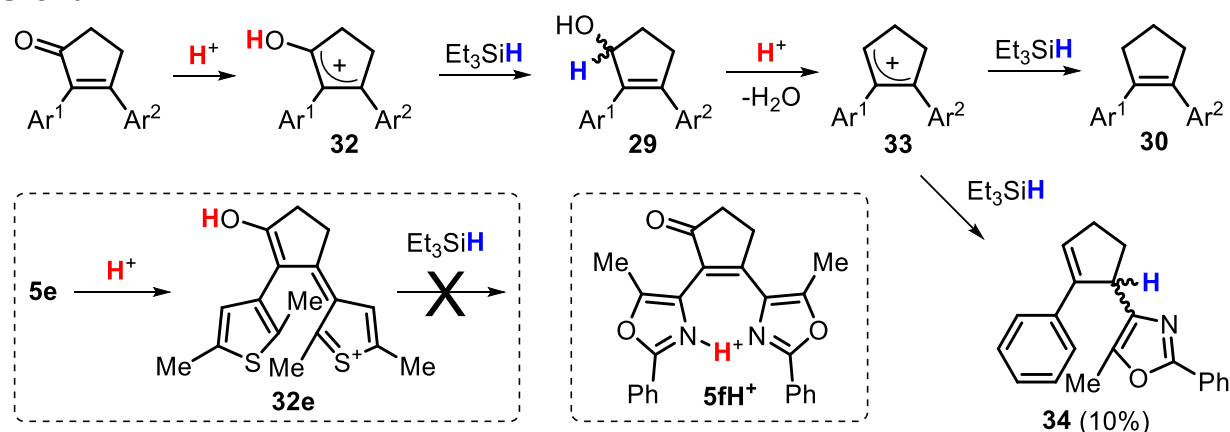


Таблица 5. Структура и выходы продуктов реакции ионного гидрирования.

№	Ar ¹	Ar ²	η	№	Ar ¹	Ar ²	η
30a			71%	30g			40%
30b			64%	30h			57%
30c			65%	30i			48%
30d			61%	30j			51%
30e			60%	31a			51%
30f			50%	31b			58%

Ключевой стадией реакции ионного гидрирования является гидридный перенос от молекулы триэтилсилана к карбокатиону, образующемуся при взаимодействии субстрата с сильной кислотой [126]. На Схеме 24 изображен механизм восстановления циклопентенонов. Мы предполагаем двухстадийный процесс протонирования/гидридного переноса через карбокатионы **32** и **33**. В случае диарилэтена **6a** наряду с целевым циклопентеноном **30a** (выход 71%) был выделен побочный продукт **34** с выходом 10%, доказывающий восстановление через катионы **33**.

Схема 24



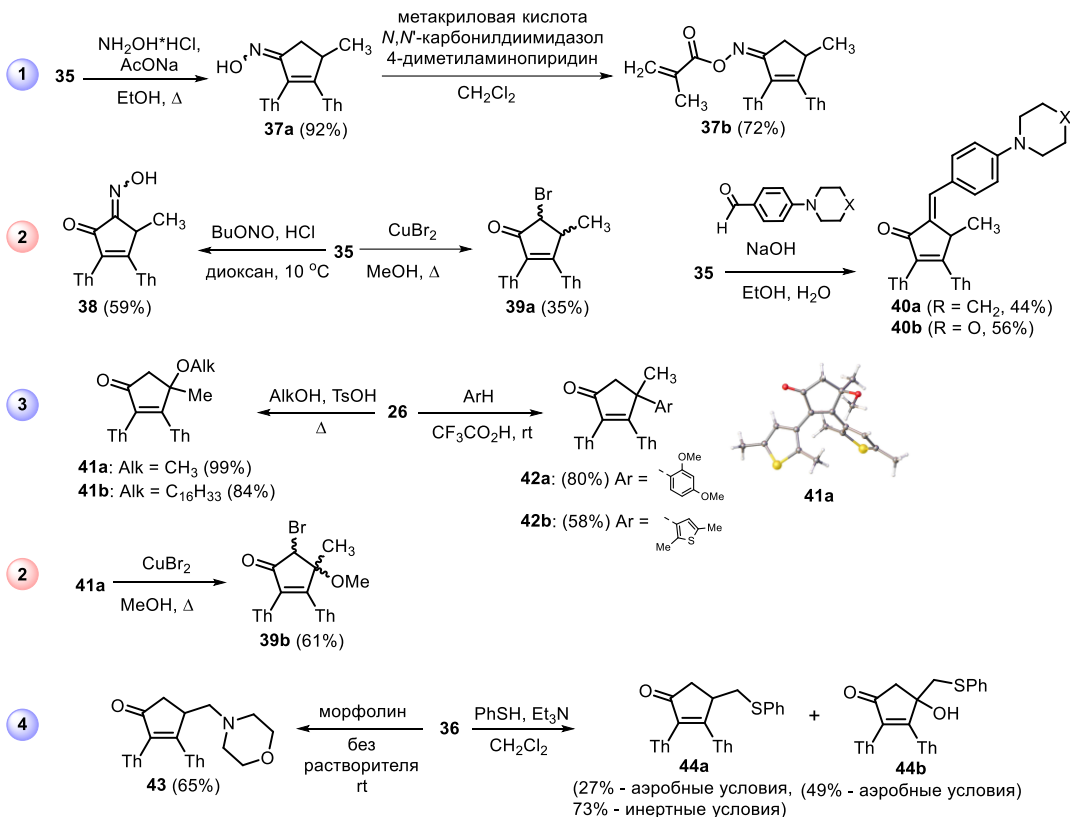
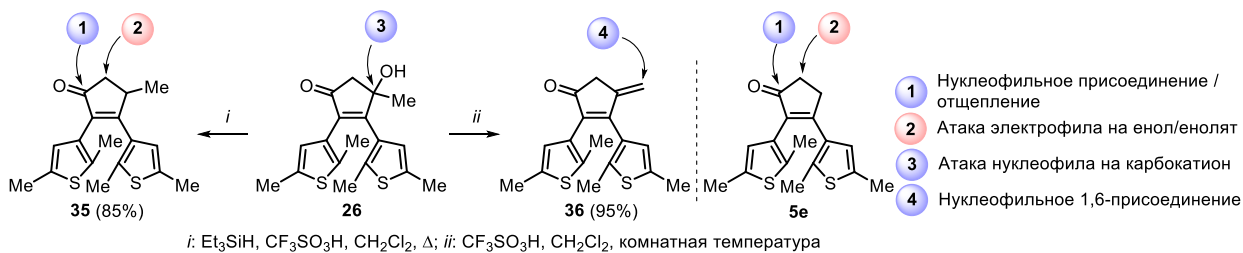
Ограничением метода является невозможность восстановления диарилэтенон, содержащих два одинаковых электронодонорных (тиофен, **5e**) или электронакцепторных (оксазол, **5f**) заместителя. В первом случае причиной является стабилизация первичного карбокатиона **32e** донорным тиофеновым заместителем в 3 положении циклопентенон (Схема 24), препятствующая дальнейшему гидридному переносу от триэтилсилана (подобный эффект был обнаружен Olah при попытке восстановления 4,4'-диметоксибензофенон [125]). Во втором случае возможными причинами неактивности являются как электрон-акцепторный характер оксазола, так и возможность образования стабильного ассоциата **5fH⁺**, в котором протон координируется на двух оксазольных циклах [127].

Основным методом получения фотоактивных ДАЭ на основе циклопентенон является реакция Мак-Мурри соответствующих дикетон [44], также используются реакции кросс-сочетания по Стилле [128] и Сузуки [129][130][131][132]. Первый метод применим только для получения производных тиофен/бензотиофен, к тому же, практически не используется для получения несимметричных ДАЭ [79]. Методы кросс-сочетания могут быть использованы для получения несимметричных соединений на основе циклопентенон, но известен только один пример получения такого ДАЭ с азольными заместителями [128]. Таким образом, предложенный нами метод получения несимметричных азолсодержащих ДАЭ циклопентенового ряда хорошо дополняет имеющийся на сегодняшний день инструментарий химиков-синтетиков.

III.1.5.2. Модификации диарилэтена-предшественника

Ранее в ЛГС ИОХ РАН была предложена концепция диарилэтенон с легко модифицируемым этеновым мостиком в качестве инструмента для получения фотопереключателей с улучшенными свойствами и дополнительными функциями [8]. В качестве такого диарилэтена-«предшественника» был предложен циклопентенон **5e** (Схема 25), химические реакции которого позволили менять в широких пределах такие характеристики, как максимумы полос поглощения, квантовые выходы, термическую стабильность, а также вводить новые свойства, такие как флуоресценция и растворимость в воде [63]. Соединение **26**, полученное димеризацией кетоэфира, является аналогом **5e**, интересным в качестве диарилэтена-«предшественника».

Схема 25



Восстановление ДАЭ **26** в условиях ионного гидрирования привело к соединению **35**, которое является аналогом **5e** с дополнительной метильной группой в 4 положении мостика, с выходом 85%. Селективное восстановление гидроксильной группы в **26** хорошо согласуется с тем, что **5e** в данных условиях не реагирует. Простая обработка **26** кислотой (например, трифторметансульфокислотой в сухом дихлорметане) приводит к селективной дегидратации с образованием замещенного 4-метиленициклопент-2-ен-1-она **36** с экзоциклической двойной связью с выходом 95%.

Диарилэтен **26** и его производные **35** и **36** является новым легко модифицируемым фотохромами, превосходящим **5e** по своим синтетическим возможностям. Для соединения **35** применимы процессы, типичные для циклопентенонов типа **5e**, связанные с нуклеофильным присоединением/отщеплением по карбонилу [133], взаимодействием с

электрофильными агентами (нитрозирование [133] и бромирование [114]), а также конденсацией по типу Кневенагеля с альдегидами [134]. Подобные реакции могут быть не только использованы для изменения свойств, присущих фотохромным соединениям (спектры поглощения, квантовые выходы, термическая стабильность), но и для придания заданных функций.

Диарилэтены **26** и **36** обладают по сравнению с **5e** дополнительными возможностями для функционализации. 1-Метил-4-оксоциклопент-2-ен-1-ильный катион, образующийся при протонировании **26**, можно уловить взаимодействием со спиртами (получение **41a,b**), а также с электронизбыточными ароматическими соединениями в трифторуксусной кислоте (до **42a,b**). Другой необычной реакцией является сопряженное 1,6-присоединение нуклеофилов к **36**. Так, взаимодействие с морфолином идет гладко при комнатной температуре (**43**). Так же легко идет присоединение тиофенола в присутствии триэтиламина (**44a** можно получить с выходом 73% при проведении реакции в инертной атмосфере), однако, проведение этой реакции в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию продукта окисления **44b**. Наконец, модификация производных **26** открывает путь к различным функциональным переключателям, например, фотохромному мономеру на основе метакриловой кислоты **37b** или фотоуправляемым флуорофорам **40**.

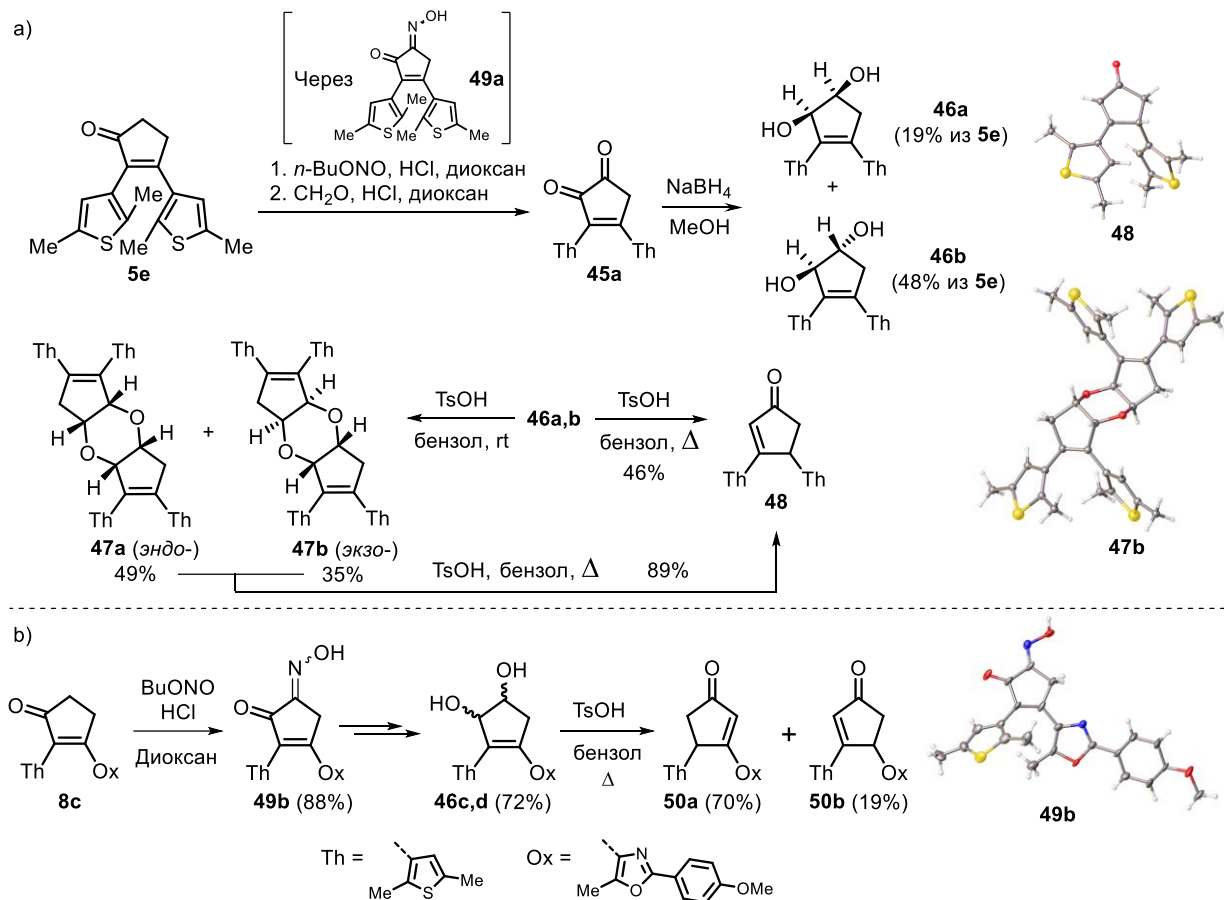
III.1.5.3. Пинаколиновая перегруппировка циклопент-3-ен-1,2-диолов

Полученные результаты в области синтеза и реакций диарилэтенон на основе циклопентенон были использованы для получения новых данных о классическом превращении – пинаколиновой перегруппировке 1,2-диолов. Несмотря на значительный прогресс в данной области [135], подобное превращение циклопент-3-ен-1,2-диолов было описано только для одного производного [136].

Для решения этой задачи был синтезирован дикетон **45a** из ДАЭ **5e** в две стадии: нитрозирование до **49a** [133] и гидролиз образовавшегося кетоксима в присутствии формальдегида и соляной кислоты [137] (Схема 26a). Для получения диола, необходимого для изучения пинаколиновой перегруппировки, дикетон **45a** был восстановлен борогидридом натрия. Неожиданно, в данной реакции были получены два диастереомерных диола **46a** и **46b**, различающиеся взаимным расположением гидроксильных групп (*син*- и *анти*-). Соотношение изомеров

составило приблизительно 2.5 : 1 в пользу *анти*-диастереомера, строение которого было доказано по отсутствию NOE корреляции между СН протонами циклопентена.⁶

Схема 26



Оказалось, что обработка (в смеси или по отдельности) диолов **46** кислотами не приводит к пинаколиновой перегруппировке. Вместо этого образуются ранее неизвестные продукты димеризации – трициклические производные диоксана (дициклопента[*b,e*][1,4]диоксины). В эксперименте с использованием *para*-толуолсульфокислоты были выделены два изомерных диоксана **47a,b** с общим выходом 84%. Строение одного из продуктов было доказано с помощью РСА, показавшего *экзо*-строение данного аддукта – **47b** (Схема 26а). Для его изомера **47a**, соответственно, была предложена структура *эндо*-аддукта.

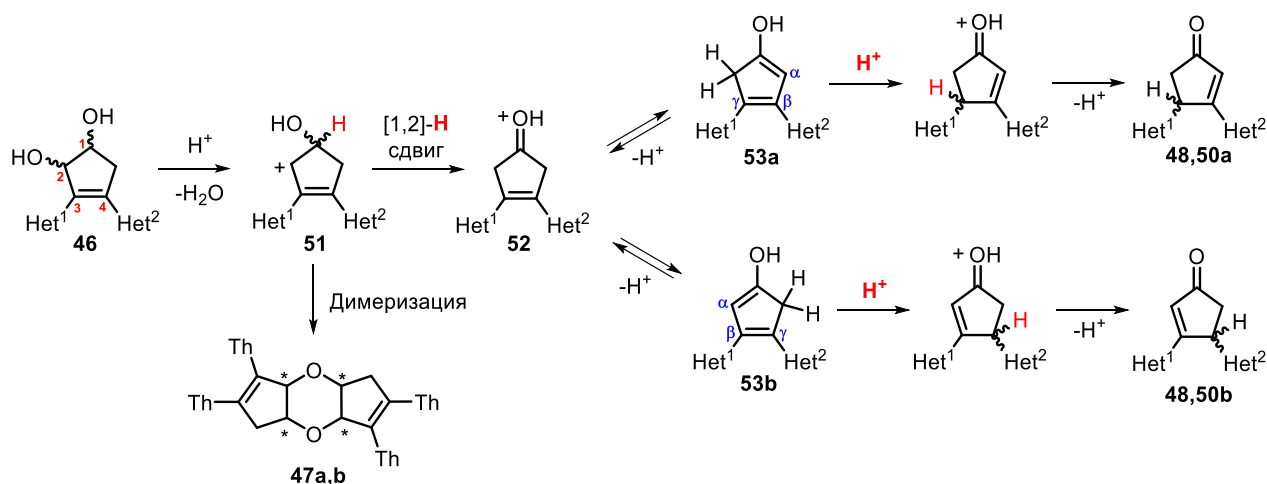
Обработка как диолов **46**, так и диоксанов **47** кислотой при повышенной температуре приводит к единственному продукту – 3,4-дизамещенному циклопентенону **48**, изомеру исходного диарилэтена **5e**. Строение **48** было доказано с помощью РСА. Аналогичная трансформация диолов **46c,d**, полученных из «дважды»

⁶ Результаты двумерных ЯМР экспериментов для раздела III.1.5.3 доступны по ссылке: <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0040403917315083-mmc1.pdf>

несимметричного ДАЭ **8с** (Схема 26b) с различными гетероциклическими остатками (тиофен и оксазол), привела к образованию двух изомерных циклопентенонов **50а** и **50b** (с суммарным выходом 64% из кетоксима **49b**).

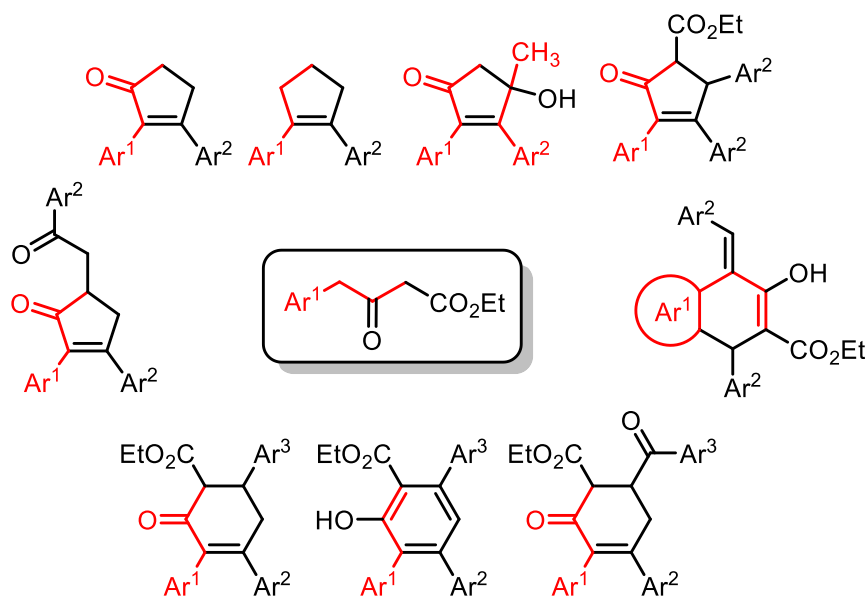
Очевидно, первой стадией взаимодействия диолов **46** с кислотой является протонирование гидроксильной группы во втором положении карбоцикла с образованием карбокатиона **51**, стабилизированного сопряжением с двойной связью циклопентена (Схема 27). При комнатной температуре основной реакцией **51** является димеризация с образованием аддуктов **47**. При этом, димеризация карбокатионов с одинаковой конфигурацией асимметричного атома углерода в положении 1 карбоцикла приводит к *эндо*-аддукту **47а**, тогда как димеризация карбокатионов с разной конфигурацией – к *экзо*-аддукту **47b**. При нагреве **51** подвергается 1,2-водородному сдвигу (наподобие классической пинаколиновой перегруппировки) и последующей енолизации, которая в случае несимметричной структуры возможна в двух направлениях. Далее, енолы **53** протонируются по γ -атому углерода [138], давая после депротонирования 3,4-дигетарилциклопентенон **48** ($Ar^1 = Ar^2$) или изомерные продукты **50а** и **50b** ($Ar^1 \neq Ar^2$).

Схема 27. Механизм пинаколиновой перегруппировки.



В вышепредставленном разделе был раскрыт синтетический потенциал этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в получении алициклических соединений (циклопентенонов и циклогексенонов) с (гетеро)ароматическими заместителями, представляющих собой несимметричные ДАЭ (Схема 28). При этом ряд изученных превращений (окислительная димеризация, аннелирование халконов, конденсация с альдегидами с последующей кислотнo-индуцированной циклизацией) был описан впервые. Образующиеся ДАЭ циклоалкенонового ряда, в свою очередь, могут выступать в качестве исходных соединений для получения разнообразных производных. Полученные результаты позволяют представить этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноаты в качестве универсальной платформы для синтеза несимметричных ДАЭ.

Схема 28

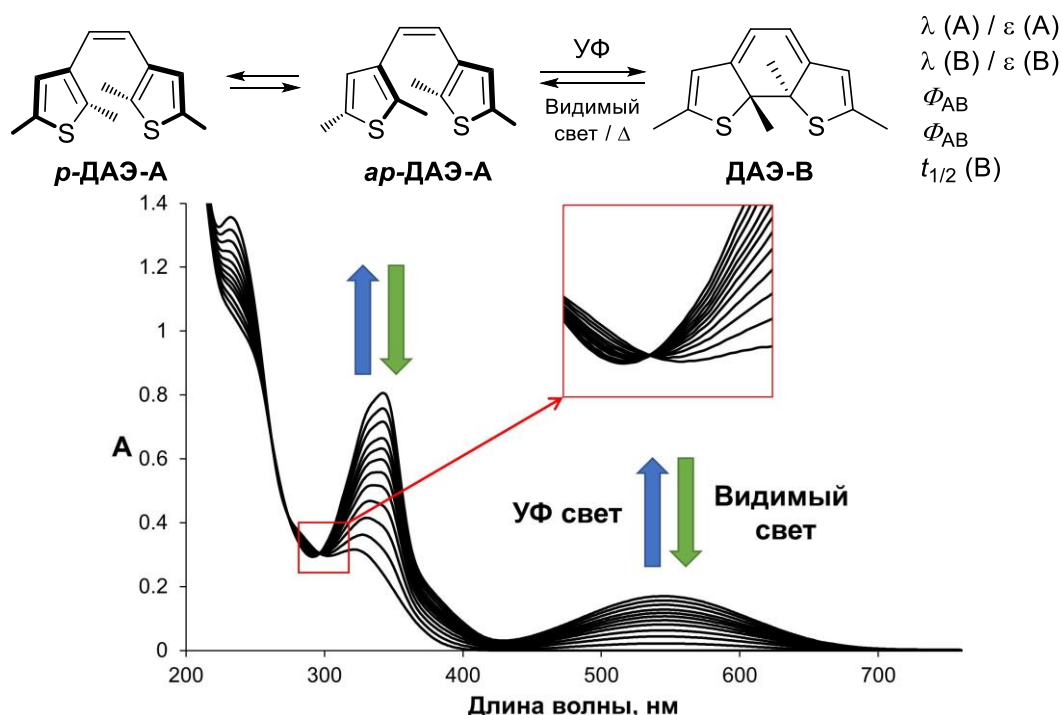


Синтез широкого ряда несимметричных ДАЭ позволил перейти к изучению их фотохимических свойств с целью выяснения эффекта «двойной» несимметричности и созданию новых классов функциональных переключателей.

III.2 Спектрально-кинетические свойства несимметричных ДАЭ

Ключевыми параметрами, характеризующими любую фотохромную молекулу, являются спектральные свойства исходного и фотоиндуцированного изомеров (максимумы поглощения λ и коэффициенты экстинкции ϵ), квантовые выходы прямого и обратного фотохимических процессов (Φ_{AB} и Φ_{BA}) и термическая стабильность метастабильного изомера В ($t_{1/2}$ темнового обесцвечивания). Типичное изменение спектра поглощения ДАЭ в процессе изомеризации представлено на Рисунке 9. Исходные изомеры, как правило, имеют максимумы поглощения в УФ области. Облучение УФ светом приводит к появлению полосы поглощения в видимой области спектра, за появление которой отвечает циклическая фотоиндуцированная форма ДАЭ-В. Изменение спектра в процессе облучения может сопровождаться наличием изобестической точки (отмечена на рисунке), свидетельствующей об образовании только одного продукта фотореакции. Облучение светом видимого диапазона приводит к восстановлению исходного спектра вследствие рециклизации.

Рисунок 9. Фотохромное переключение ДАЭ и типичный спектр поглощения диарилэтена при последовательном облучении УФ / видимым светом.



Синтез ряда несимметричных ДАЭ позволил перейти к изучению их фотохимических свойств. Основной акцент был сделан на эффект расположения карбонильной группы относительно хромофорной системы молекулы - эффект «двойной» несимметричности, который является практически неизученным феноменом.

III.2.1 Спектральные свойства

В диссертационной работе была синтезирована серия «дважды» несимметричных ДАЭ, состоящая из пар изомерных соединений, различающихся расположением карбонильной группы в этеновом мостике. В первую очередь, этот фактор оказывает существенное влияние на свойства фотопереключателей, связанные с электронным строением – спектры поглощения и квантовые выходы обратной реакции рециклизации. На Схеме 29 приведены характеристики для ДАЭ **5a/5b** и **5c/5d**, а также их восстановленных производных, содержащих остатки тиофена, оксазола и тиазола. Для пары **5a/5b** разница между максимумами поглощения исходного и фотоиндуцированного изомеров составила 14 и 26 нм, соответственно. Разница между максимумами поглощения «дважды» несимметричных изомеров **5c/5d** также оказалось заметной, 30 и 11 нм. Восстановление карбонильной группы приводит к сильному гипсохромному сдвигу $\lambda_{\max}(B)$ с 523/549 до 452 нм (ДАЭ с оксазолом) и с 490/501 до 420 нм (ДАЭ с тиазолом).

Схема 29. Спектрально-кинетические свойства ДАЭ **5a-d**, **30c,e** в ацетонитриле.

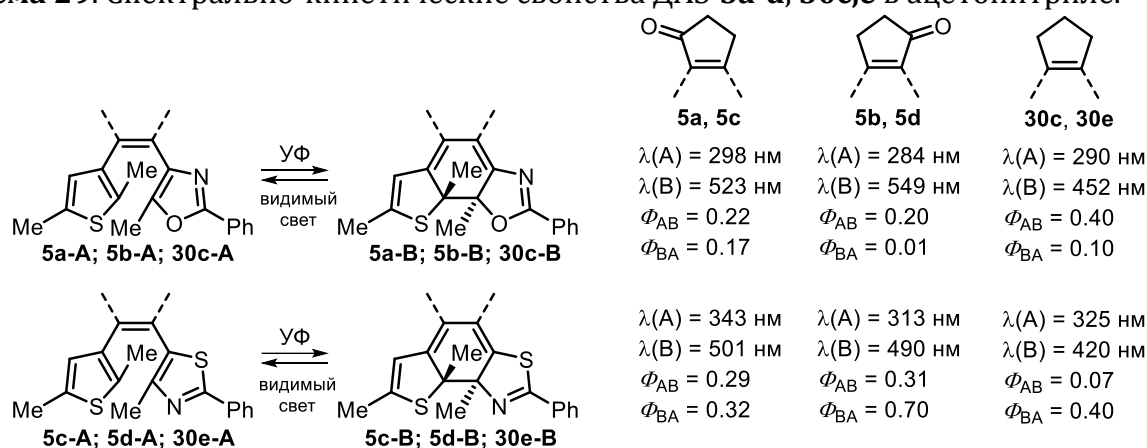
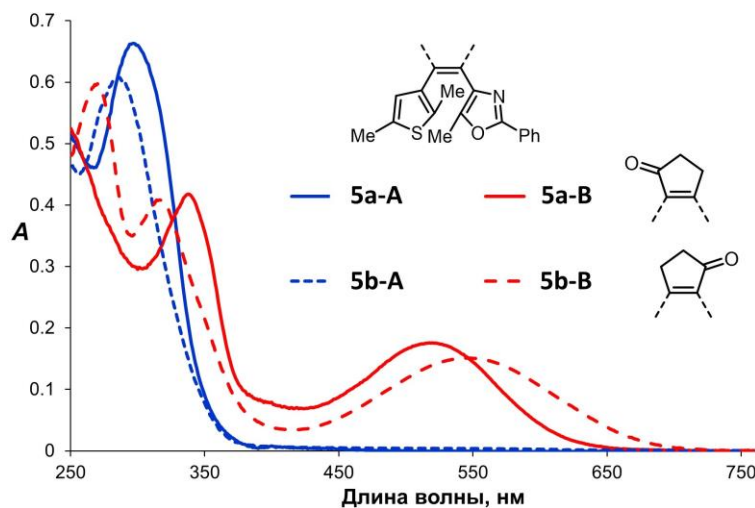
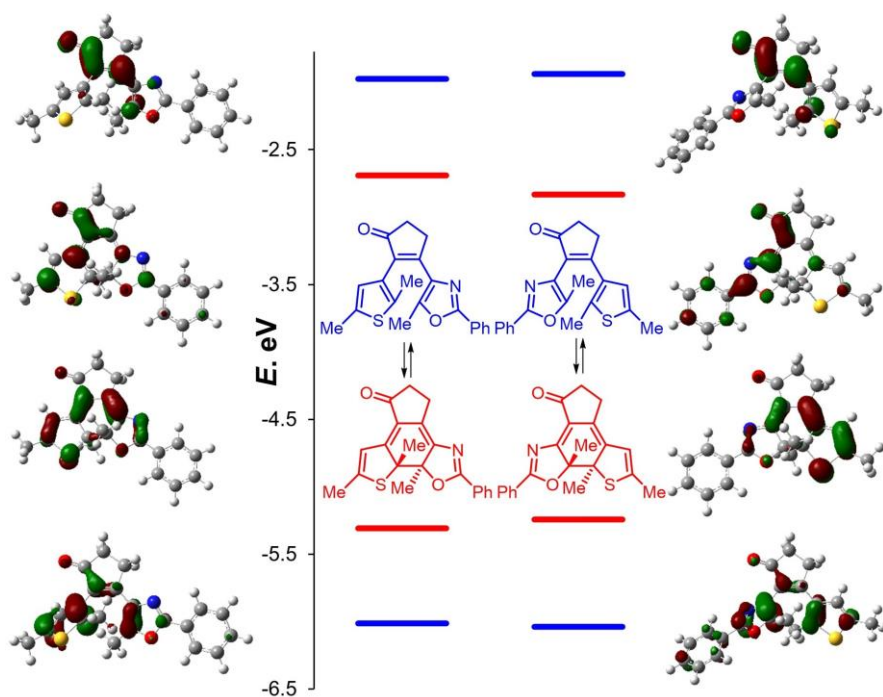


Рисунок 10. Спектры поглощения ДАЭ **5a** и **5b** в ацетонитриле ($c \approx 10^{-5} \text{ M}$) до и после облучения УФ светом ($\lambda = 365 \text{ нм}$).



Энергия граничных орбиталей пары ДАЭ **5a/5b** была оценена с помощью циклической вольтамперометрии (Рисунок 11, см. также раздел III.5.3). При переходе от **5a** к **5b** наблюдается увеличение энергетической щели для исходных изомеров и уменьшение таковой для фотоиндуцированных изомеров, что согласуется с электронными спектрами этих соединений. Топология граничных орбиталей была оценена с помощью DFT (теория функционала плотности) расчетов на уровне теории B3LYP / 6-311+G(d,p) с учетом сольватации растворителем (ацетонитрил) в рамках модели поляризационного континуума (PCM, [139]). Батохромный сдвиг полосы поглощения **5b-B** по сравнению с **5a-B** вызван преимущественно понижением энергии HСМО вследствие сопряжения карбонильной группы с более протяженной π-системой оксазольного остатка.

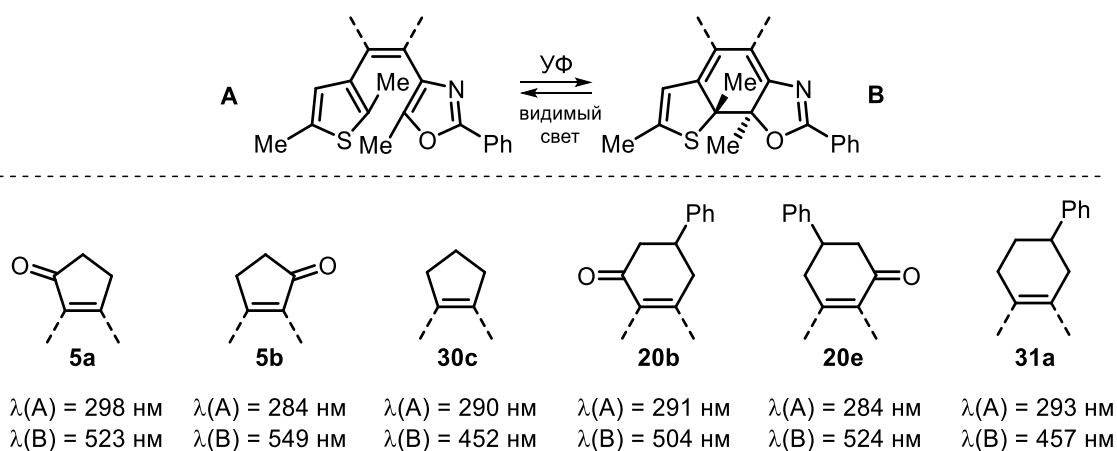
Рисунок 11. Распределение электронной плотности и абсолютные энергии граничных орбиталей ДАЭ **5a/5b** (растворитель – ацетонитрил).



Похожие закономерности обнаружены для пары ДАЭ **20b/20e** с циклогексеноновым мостиком (Схема 30). В этом случае все максимумы поглощения претерпели гипсохромный сдвиг по сравнению с ДАЭ на основе циклопентенона. Например, максимум поглощения **20b-B** (504 нм) на 19 нм меньше, чем максимум поглощения **5a-B** (523 нм). Данный эффект вызван различным напряжением в карбоцикле этенового мостика, которое в случае исходной формы ДАЭ-А влияет на планарность молекулы и сопряжение со свободно вращающимися ароматическими заместителями [140]. В случае более жестких циклических изомеров ДАЭ-В

напряжение в карбоцикле влияет как на планарность хромофорной системы в целом, так и на напряжение в центральном гексадиеновом фрагменте. Ранее подобный эффект был описан для симметричных ДАЭ перфторциклоалкенового ряда [47][64][141][142][143], для несимметричных же структур он показан впервые. В случае производных циклопентена/циклогексена **30c/31a** максимумы поглощения фотоизомеров оказались практически одинаковыми. Возможным объяснением этого является большая гибкость циклоалкеновых фрагментов по сравнению с жесткими циклоалкеновыми мостиками или объемным перфторциклопентеновым мостиком [141].

Схема 30. Спектрально-кинетические свойства несимметричных ДАЭ (MeCN).

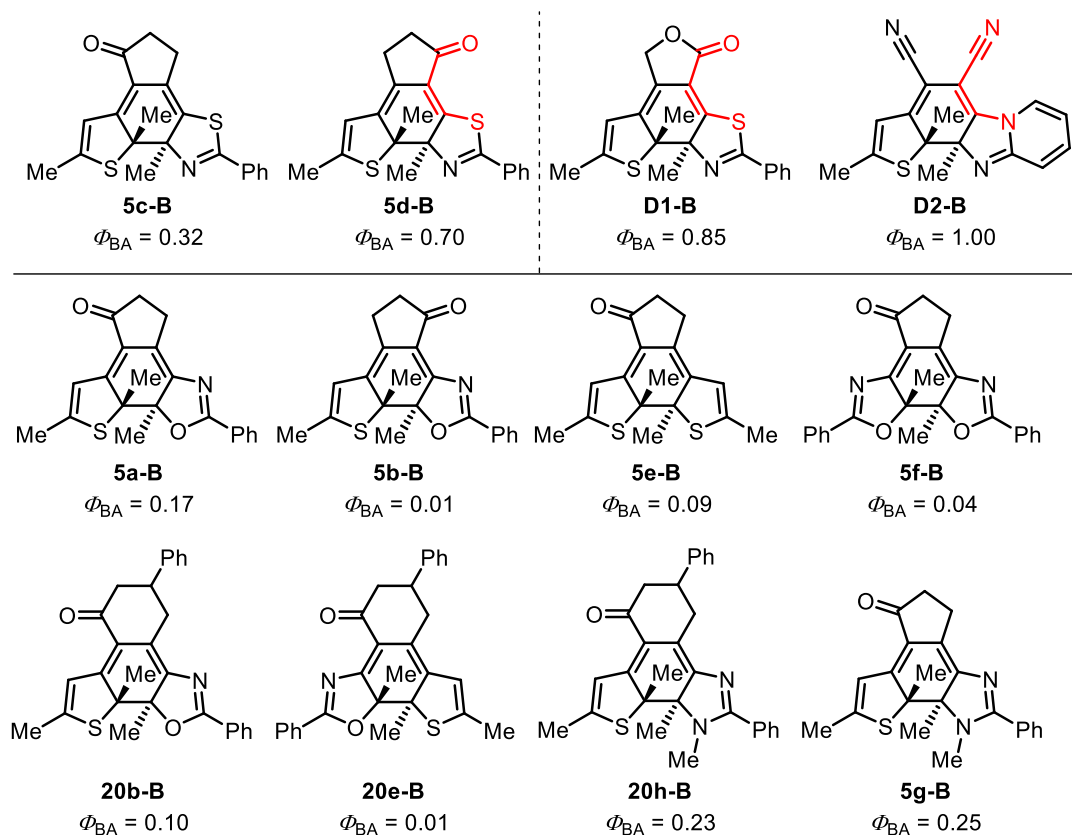


III.2.2 Квантовые выходы фотореакций

Квантовые выходы (Φ_{AB} и Φ_{BA}) – это эффективность использования световой энергии в химической реакции, в простейшем случае равная отношению фотонов, вызвавших реакцию, к общему количеству поглощенных веществом фотонов [144]. Квантовые выходы прямой реакции циклизации Φ_{AB} зависят от конформации ДАЭ, связанной со свободным вращением заместителей при двойной связи вокруг одинарных С-С связей (Рисунок 9). Антипараллельный конформер *ap*-ДАЭ-А фотоактивен, поскольку согласно принципу сохранения орбитальной симметрии разрешена конротаторная фотоциклизация [145], приводящая к фотопродукту ДАЭ-В с *анти*-расположением метильных групп. Стабилизация антипараллельной конформации приводит к увеличению квантового выхода циклизации [146]. Эффективность обратной реакции зависит от π -системы молекулы, и в общем случае, она ниже для молекул с более протяженной системой двойных связей [147].

Представлялось интересным исследовать, как «двойная» несимметричность, связанная с расположением карбонильной группы, влияет на квантовые выходы прямой и обратной фотохромных реакций. В ряду ДАЭ **5a-d** обнаружен ярко выраженный эффект позиции карбонила в мостике на квантовые выходы обратной реакции рециклизации (Рисунок 12). Сопряжение карбонильной группы с остатком 5-замещенного тиазола приводит к ДАЭ **5d** с самым высоким (среди изученных соединений) квантовым выходом 0.70. Эффективная рециклизация этого ДАЭ обусловлена особенностью хромофорной системы фотоиндуцированного изомера. В литературе описаны два соединения сходного строения, обладающими столь же высокими квантовыми выходами обратной реакции, **D1** ($\Phi_{BA} = 0.85$ [82]) и **D2** ($\Phi_{BA} = 1.00$ [148]). В фотоиндуцированных изомерах всех трех структур наблюдается одинаковый структурный фрагмент, представляющий собой π -акцепторную группу, сопряженную с sp^2 -гибридизованным гетероатомом через одной двойную связь. Весьма вероятно, что именно этот фрагмент отвечает за эффективную рециклизацию ДАЭ.

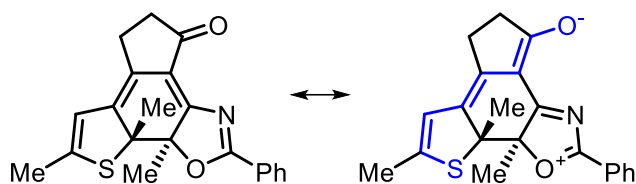
Рисунок 12



С другой стороны, для соединений на основе оксазола и тиофена обнаружен другой эффект, связанный с влиянием карбонильной группы. В ряду соединений **5a**,

5b, **5e**, **5f** наибольший квантовый выход рециклизации показал ДАЭ **5a** ($\Phi_{\text{ВА}} = 0.17$), а наименьший – **5b** ($\Phi_{\text{ВА}} = 0.01$), то есть, пара «дважды» несимметричных изомеров (Рисунок 12). Промежуточные значения квантового выхода были получены для бистиенильного и бисоксазолильного ДАЭ **5e** и **5f** (0.09 и 0.04, соответственно). Подобная закономерность была обнаружена также для производных циклогексенона **20b,e,f** (Приложение 1). По всей видимости, низкое значение $\Phi_{\text{ВА}}$ для **5b-B** обусловлено фотоиндуцированным перераспределением электронной плотности в хромофоре в результате частичного или полного переноса заряда с остатка оксазола на карбонил (Рисунок 13). Подобный перенос заряда возможен и для **5f-B**, также имеющего низкий квантовый выход. Можно предположить дальнейшее перераспределение электронной плотности на атом серы, который способен стабилизировать сопряженные анионные центры [149]. В результате, фотоактивный циклогексадиеновый фрагмент перестает существовать, и молекула в значительной степени теряет фотоактивность.

Рисунок 13

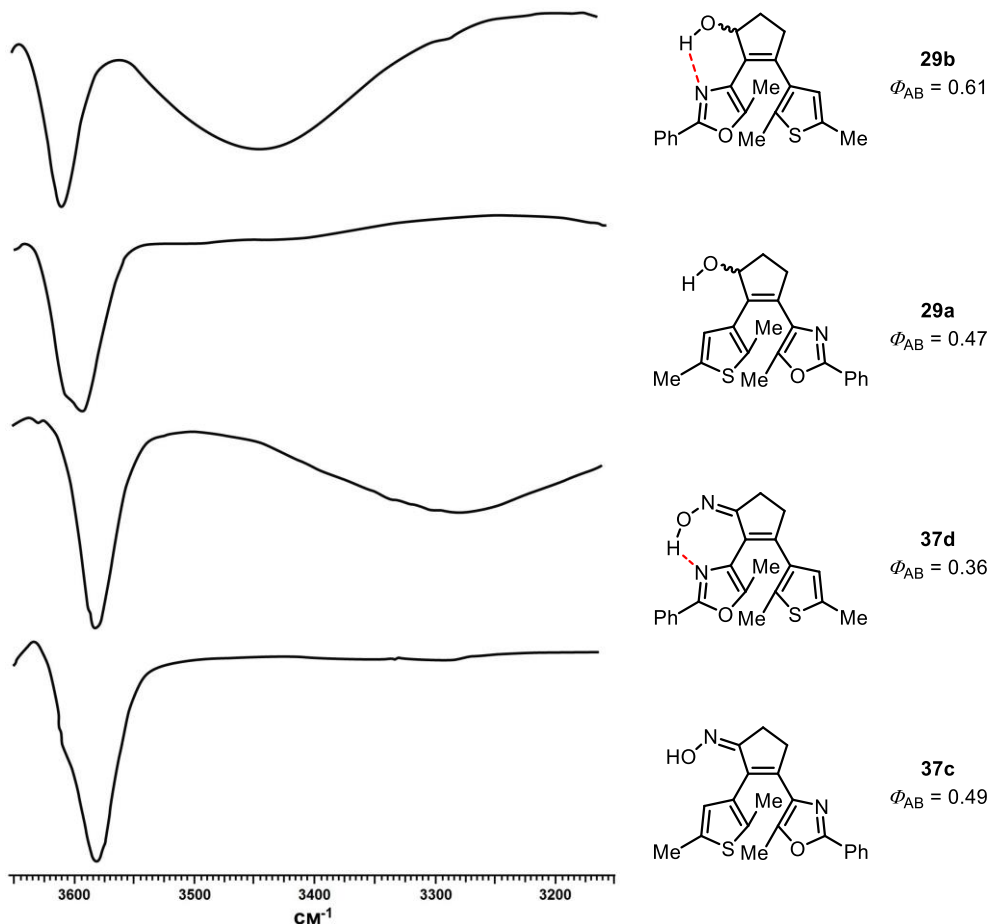


Некоторые ДАЭ, такие как производное оксазола **5a** ($\Phi_{\text{ВА}} = 0.17$) и производные имидазола **5g** и **20h** ($\Phi_{\text{ВА}} = 0.25$ и 0.23 , соответственно) показали относительно высокие квантовые выходы по сравнению с **5e** ($\Phi_{\text{ВА}} = 0.09$). Таким образом, замена традиционного тиофена в положении 3 мостика соединения **5e** на азолы (оксазол и имидазол) является эффективным способом увеличить квантовый выход рециклизации. В целом, комбинируя карбонильную группу и различные гетероароматические заместители, можно достигнуть разной эффективности рециклизации фотоиндуцированных изомеров ДАЭ.

Квантовые выходы прямой фотореакции циклизации $\Phi_{\text{АВ}}$ определяются конформацией, обусловленной вращением гетероциклических заместителей вокруг С-С связей. Основные инструменты для такого контроля – нековалентные взаимодействия [62][56][75] или объемные заместители [150][151]. В ряду несимметричных ДАЭ циклоалкенонового ряда расположение карбонильной группы относительно гетероциклов позволяет направленно получать структуры с заданным типом внутримолекулярных водородных связей / или с затрудненным вращением.

Возможность существования внутримолекулярных водородных взаимодействий (Н-связей) была изучена для дважды несимметричных циклопентенолов **29a,b** и оксимов **37c,d**, полученных в одну стадию из соответствующих производных циклопентенона (Рисунок 14). Очевидно, Н-связи возможны только для изомеров, в структуре которых гидроксильная группа расположена со стороны оксазольного цикла. Для доказательства этого была использована ИК спектроскопия в сухом хлороформе (Рисунок 14). ИК спектры ДАЭ **29a,b** и **37c,d** содержат характерные узкие полосы свободных (не участвующих в образовании водородной связи) гидроксильных групп около $3550\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. В то же время, спектры ДАЭ, в которых гидроксильная группа и оксазольное кольцо расположены по одну сторону молекулы (**29b** и **37d**), содержат дополнительную уширенную полосу, характеризующую связанные водородной связью гидроксильные группы. Наибольший квантовый выход циклизации ($\Phi_{AB} = 0.61$) был достигнут для циклоалкенола **29d** с внутримолекулярной Н-связью. У соответствующего оксима **37d** квантовый выход составил только 0.36, что может быть связано с менее эффективным взаимодействием оксимной функции с оксазолом.

Рисунок 14. ИК спектры (CHCl_3) и квантовые выходы циклизации ДАЭ (гексан).



Другая закономерность была обнаружена для ряда «дважды» несимметричных производных циклогексенона. Для ДАЭ **19b-d,h,i** и их омыленных/декарбоксилированных производных **20**, содержащих остаток 2,5-диметилтиофена во втором положении и азол (оксазол или имидазол) в третьем положении мостика, было обнаружено затрудненное вращение тиофенового остатка (Рисунок 15). Это выражалось в уширении соответствующих сигналов в ^1H ЯМР спектрах. Для ДАЭ **20b** сигналы протонов тиофеновой группы удваиваются при 278 К, при повышении температуры до 298 К они уширяются и при 318 К коалесцируют (Рисунок 16). Этот эффект не наблюдался для изомерных циклогексенонов **19e/20e**, а также производных циклогексена **31a,b** и циклопентенона **5a,b,g-k**.

Рисунок 15.

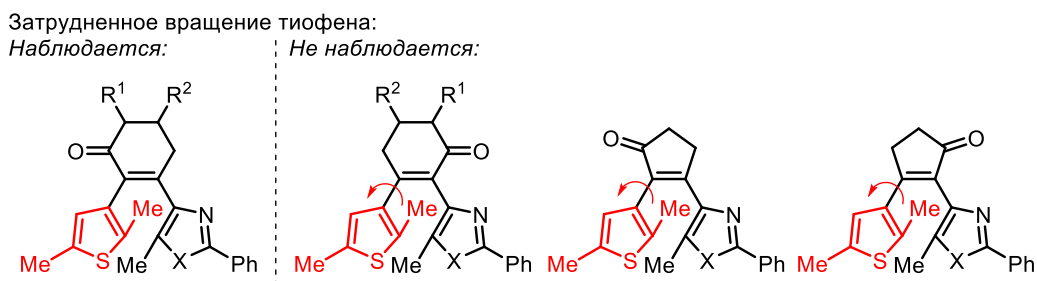
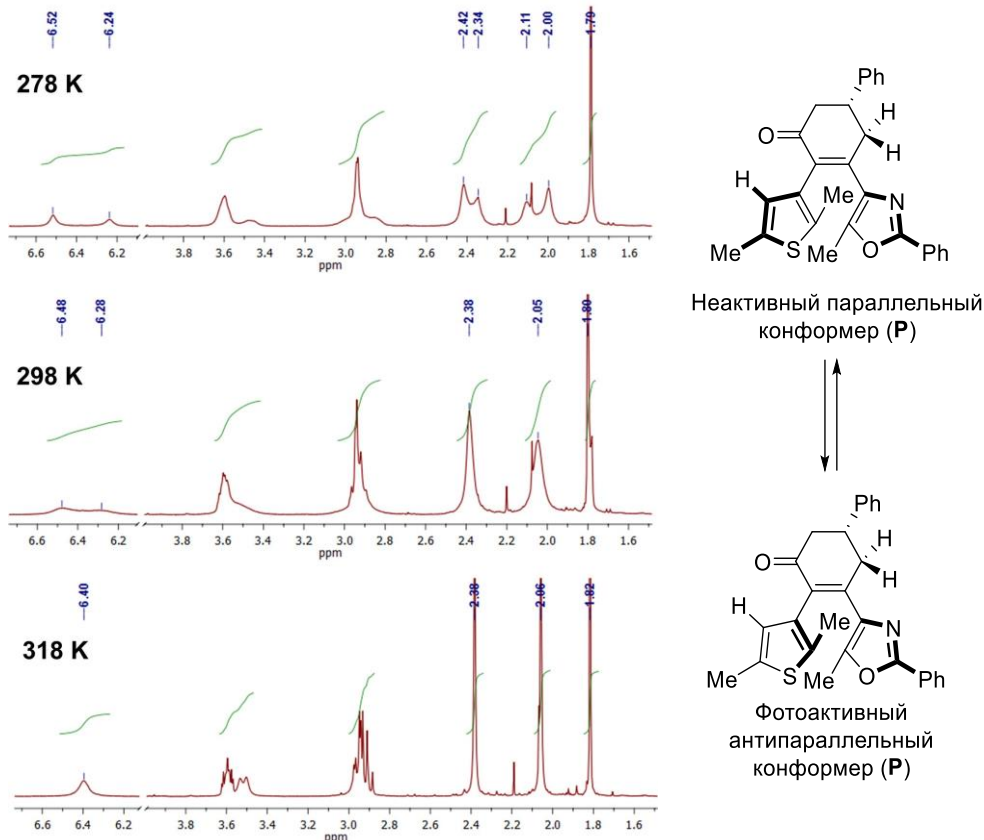


Рисунок 16. Температурно зависимые ^1H ЯМР спектры ДАЭ **20b**.



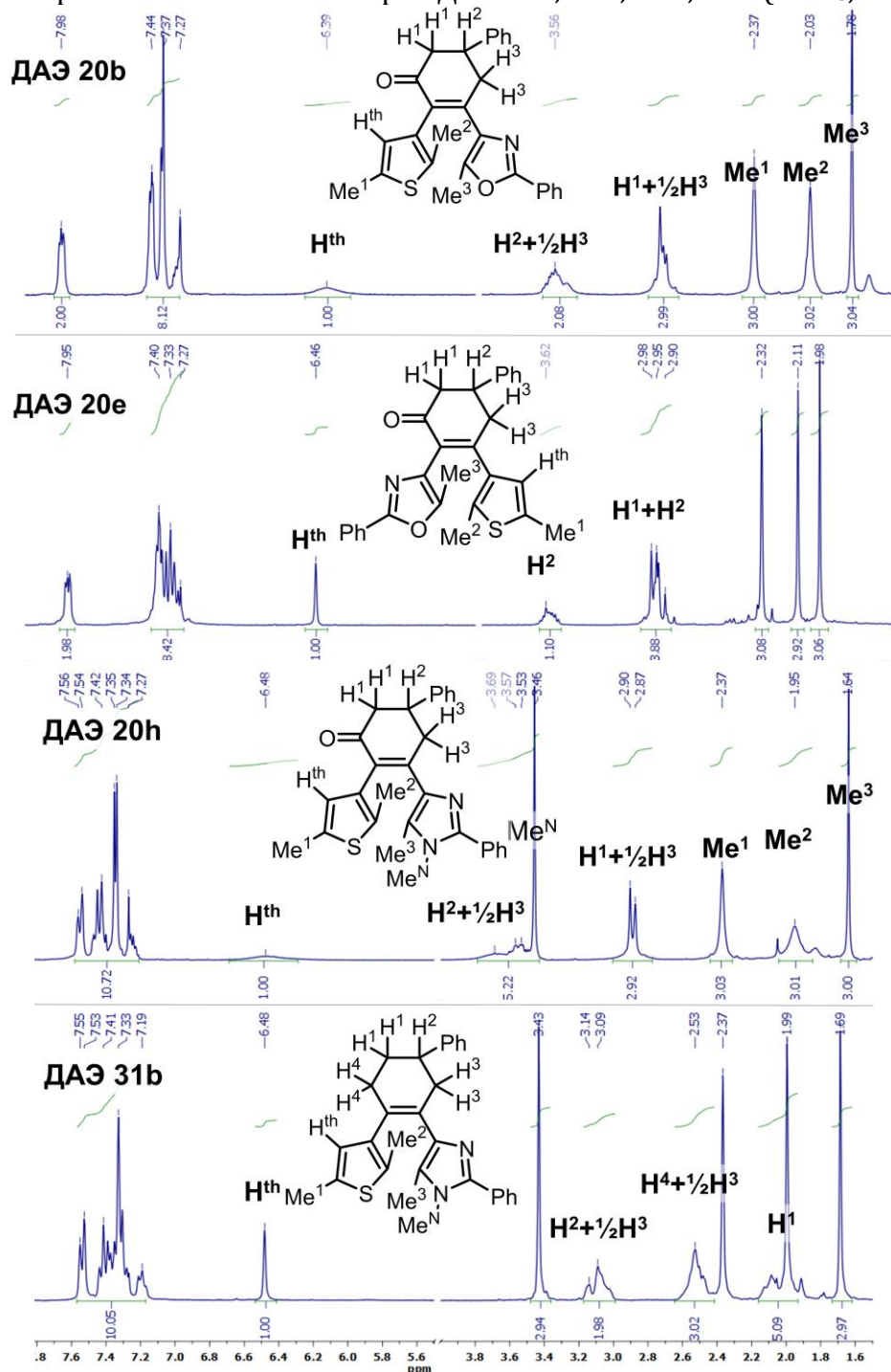
Данный эффект можно объяснить взаимопревращением двух конформеров ДАЭ, антипараллельного и параллельного (Рисунок 16). Карбонильная группа

циклогексенона затрудняет свободное вращение тиофенового остатка вокруг одинарной С-С связи, вследствие чего при низких температурах вращение становится невозможным и фиксируются оба конформера. Восстановление карбонильной группы (циклогексены **31a,b**) приводит к исчезновению данного эффекта.

Уширение сигналов исключительно тиофенового заместителя (особенно заметное для производного имидазола **20h**, Рисунок 17) позволило предположить, что вращение азольного цикла свободное или же полностью «замороженное». Во всех ЯМР спектрах, демонстрирующих данный эффект, нами наблюдалось необычное расщепление сигналов метиленовой группы в α -положении к центральной двойной связи (H^3 на Рисунке 17), при котором один из протонов оказался сдвинутым в слабое поле на величину около 0.5 м.д. Аналогичный эффект наблюдался также для циклогексеновых производных **31a,b**. Строгое соотнесение геминальных протонов в H^3 было осуществлено с помощью двумерных HSQC спектров.⁷ Такое расщепление можно объяснить анизотропным влиянием азольного цикла на один из протонов α -метиленовой группы циклогексенового или циклогексенового фрагментов. Если предположить, что это взаимодействие имеет характер водородной связи, то динамическое поведение ДАЭ типа **20b** и **20h** связано с довольно жестким фиксированием азольного цикла относительно циклогексенового мостика, что вкупе с стерическим фактором карбонильной группы (которого нет в случае производных циклопентенона и циклогексена) затрудняет вращение тиофенового заместителя. В последние годы было описано большое количество примеров положительного влияния нековалентных взаимодействий на фоточувствительность ДАЭ, связанное с стабилизацией фотоактивной конформации [56][57][152]. В частности, Уокоуата с соавторами сообщали о родственном примере нековалентного взаимодействия между тиазольными заместителями и функционализированным инденоновым мостиком [62].

⁷ Результаты двумерных ЯМР экспериментов доступны по ссылке: https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.joc.6b02665/suppl_file/jo6b02665_si_001.pdf

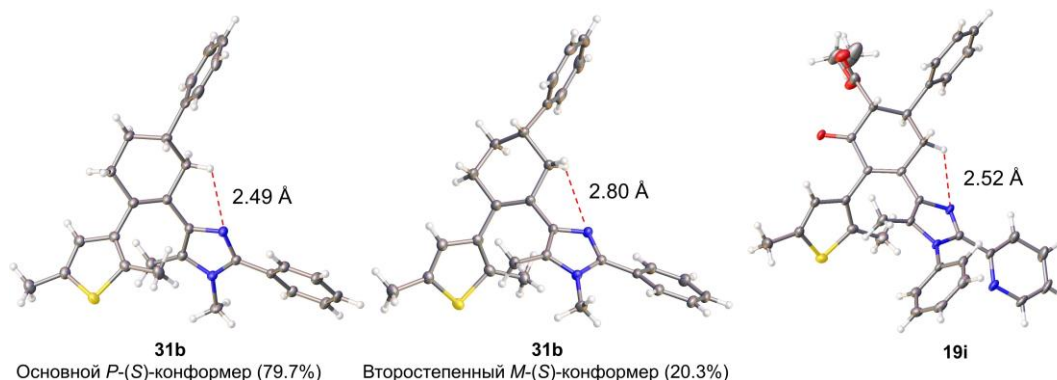
Рисунок 17. Сравнение ^1H ЯМР спектров ДАЭ **20b**, **20e**, **20h**, **31b** (CDCl_3 , 293 К).



Гипотеза о Н-связи в азолсодержащих производных подтверждается анализом данных РСА для ДАЭ **31b** и **19i** (Рисунок 18). **31b** кристаллизовался в виде *P*- и *M*-конформеров, различающихся разворотом гетероциклических заместителей, тогда как **19i** – в виде единственного конформера. Все структуры имели антипараллельную ориентацию гетероциклических заместителей с расстоянием между реакционными атомами углерода менее 4.2 Å, что нужно для успешной фотоциклизации в кристалле [153]. В структурах **19i** и основного конформера **31b** были обнаружены укороченные контакты между sp^2 -гибридизованным азотом и

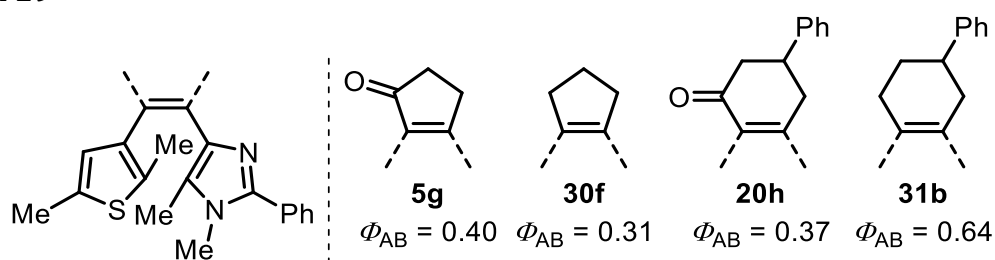
одним из протонов метиленовой группы шестичленного мостика в 2.49 и 2.52 Å, соответственно. Эти величины меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов для водорода и азота (1.20 и 1.55 Å, соответственно), что позволило предположить существование слабых нековалентных взаимодействий [154].

Рисунок 18. Молекулярные структуры ДАЭ **31b** и **19i**.



Обнаруженный структурный эффект вносит вклад в эффективность фотоциклизации. Величина квантового выхода циклизации Φ_{AB} производного циклогексенона **20h** составила 0.37, что сравнимо с ДАЭ **5g** и **30f**, 0.40 и 0.31, соответственно (Рисунок 19). Это является следствием приблизительно равного заселения параллельной и антипараллельной конформаций *в растворе*, что в случае **20h** сопровождается их затрудненным взаимопревращением. В случае **31b** наблюдается свободное вращение гетероциклических остатков, что вкупе с предполагаемой Н-связью приводит к стабилизации антипараллельной конформации. Нужно отметить, что в растворах для ДАЭ в общем случае наблюдается распределение различных конформаций [141], однако аттрактивные взаимодействия могут увеличивать количество минимумов (и их заселенность) на поверхности потенциальной энергии, соответствующих фотоактивным конформациям [155].

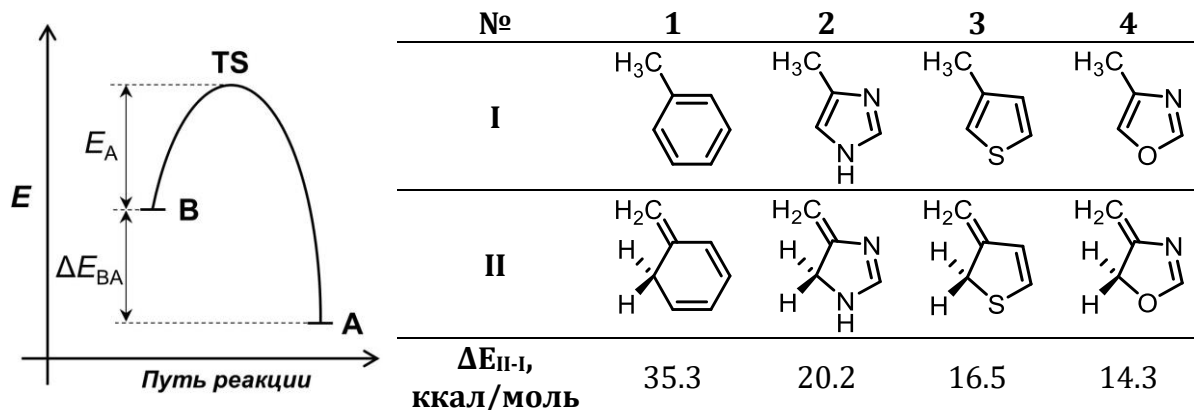
Рисунок 19



III.2.3 Термическая стабильность фотоизомера

Термическая стабильность фотоизомера является важнейшей характеристикой переключаемых соединений и во много обуславливает область их применения. ДАЭ причисляют к термически необратимым фотохромам (Р-типа, [156]) поскольку циклические изомеры могут оставаться неизменными многие годы в случае наиболее успешных примеров [157]. Метастабильность индуцированных светом изомеров, выраженная в разнице энергий изомеров ΔE_{BA} (Таблица 6), объясняется нарушением ароматичности заместителей в процессе фотоциклизации. С применением метода корреляционных диаграмм Irie и Nakamura показали, что уменьшение ΔE_{BA} сопровождается увеличением энергии активации термической рециклизации E_A [19].

Таблица 6. Разница энергий модельных соединений I и II (уровень теории B3LYP/6-31G(d)).



Тиофен [18], бензотиофен [47] и тиазол [158] в качестве заместителей обеспечивают термически стабильные ДАЭ Р-типа за счет уменьшения ΔE_{BA} . Использование высокоароматичных заместителей, таких как бензол [68], пиррол [65], индол [66], или использование ароматических этеновых мостиков [159] приводят к увеличению ΔE_{BA} и термически обратимым ДАЭ (Т-типа). Такие факторы, как наличие стерических напряжений [160] и пуш-пульных систем в молекуле [72] также оказывает влияние на стабильность фотоизомеров. В настоящей работе изучены новые аспекты термической стабильности ДАЭ: проведено сравнительное исследование для «дважды» несимметричных структур на основе циклопентенона и проведена оценка стабильности фотоизомеров для соединений на основе оксазола, имидазола и пиразола.

На рисунке 20 представлены результаты измерения термической стабильности фотоизомеров ряда несимметричных ДАЭ. Процесс темновой рециклизации ДАЭ подчиняется уравнению первого порядка (Рисунок 21), что позволило определить период полупревращения данного процесса $t_{1/2}$.

Рисунок 20. Термическая стабильность несимметричных ДАЭ.

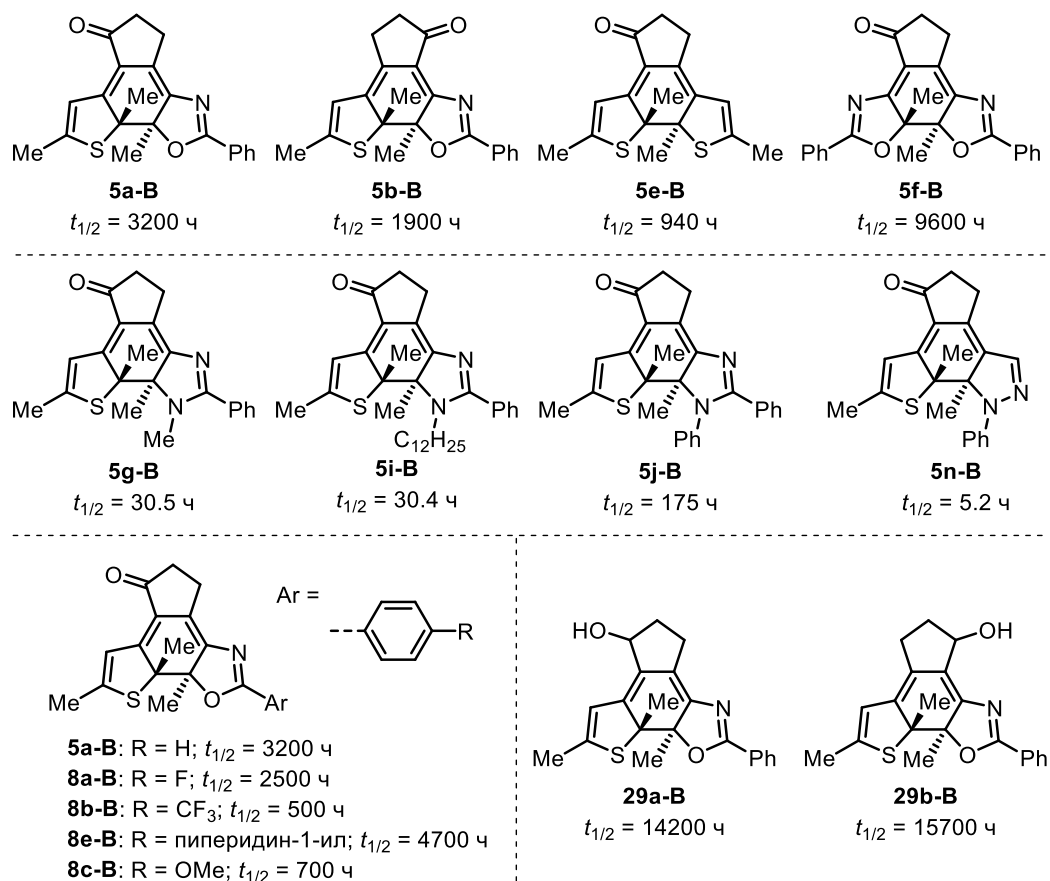
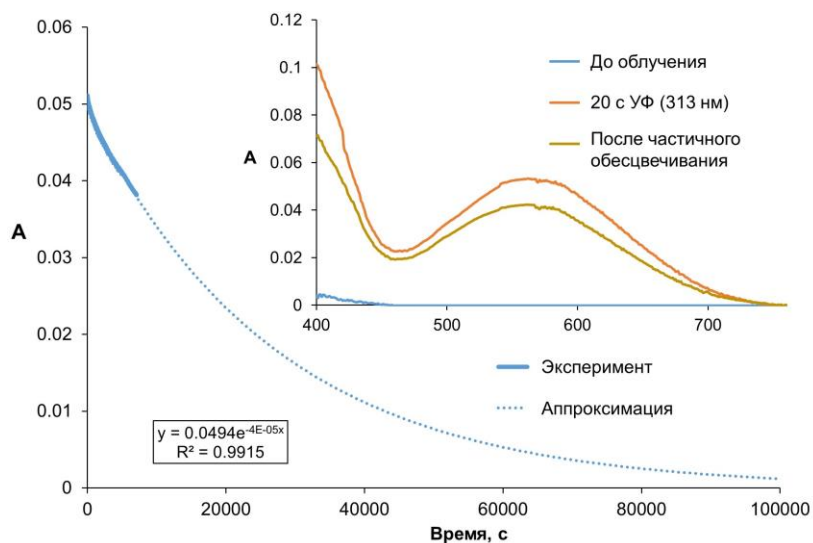


Рисунок 21. Термическая стабильность ДАЭ **5n** в ацетонитриле при 293 К.



В соответствии с предварительными DFT расчетами модельных структур (Таблица 6), энергия ароматической стабилизации возрастает в ряду оксазол –

тиофен – имидазол – бензол. В соответствии с этим предполагалось, что использование имидазола и родственного пиразола в структуре ДАЭ должно приводить к фотохромам Т-типа, тогда как оксазол должен приводить к ДАЭ, термическая стабильность которых сравнима с производными тиофена. Действительно, в ряду ДАЭ **5a-5e-5g-5n**, различающихся гетероциклом в 3 положении мостика, наблюдалось уменьшение термической стабильности с 3200 до 5.2 ч. Замена тиофенового цикла в **5a** на менее ароматичный оксазол позволила дополнительно увеличить параметр $t_{1/2}$ в ДАЭ **5f** до 9600 ч.

Природа заместителя в азольной группе ДАЭ также оказывала влияние на термическую стабильность. В ряду производных имидазола **5g,i,j** ДАЭ с алкильными группами при атоме азота имели равную величину $t_{1/2}$ около 30 ч, тогда как введение фенила увеличило стабильность до 175 ч. Введение диалкиламиногруппы в оксазолильный заместитель **5a** (соединение **8e**) способствовало увеличению стабильности с 3200 до 4700 ч. Введение же фтора, трифторметильной и метокси-групп привело к уменьшению термической стабильности. Известно, что переходное состояние термической рециклизации ДАЭ носит выраженный бирадикальный характер [161], что затрудняет прямую корреляцию донорно-акцепторных свойств заместителей и термическую стабильность.

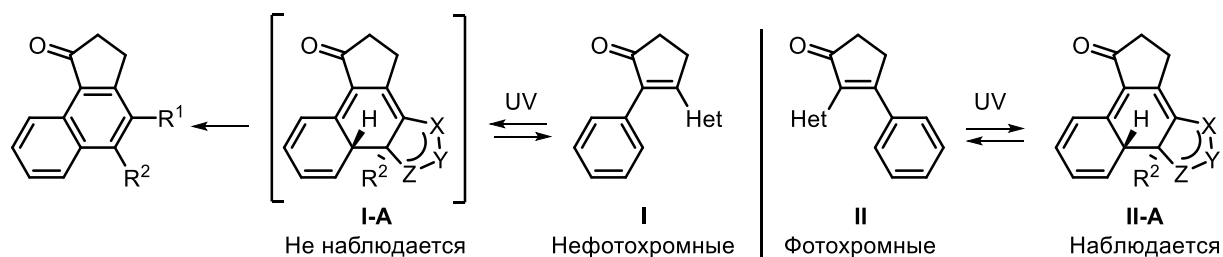
Наконец, «двойная» несимметричность также оказывает влияние на термическую стабильность ДАЭ. Изомеры **5a** и **5b** имели различные величины $t_{1/2}$, 3200 и 1900 ч, соответственно, что говорило об выраженном эффекте позиции карбонильной группы. Восстановление карбонила с получением ДАЭ **29a** и **29b** привело к значительному увеличению и одновременному выравниванию периодов полупревращения фотоизомера, 14200 ч и 15700 ч, соответственно. Таким образом, в ряду несимметричных ДАЭ на основе оксазола и тиофена возможно достижение термической стабильной стабильности величиной почти в 2 года.

Таким образом, в данной части работы было впервые показано, что «двойная несимметричность» ДАЭ может оказывать ярко выраженный эффект на такие важные характеристики фотопереключаемых ДАЭ, как максимумы поглощения, квантовые выходы и термическую стабильность. Полученные результаты дают новый инструмент для направленного синтеза фотопереключателей с заданными свойствами.

III.3 Фотоперегруппировка несимметричных ДАЭ⁸

Синтез широкого ряда «дважды» несимметричных ДАЭ позволил подробно исследовать их фотохимические свойства и найти необычную закономерность, согласно которой соединения типа **I** с фенильной группой во втором положении этенового мостика *не являются фотохромами*, то есть облучение этих соединений УФ светом как в растворах, так и в твердом состоянии (на пластинках ТСХ) не приводит к окрашиванию (Схема 31). В то же время, их изомеры типа **II** при облучении УФ светом окрашивались благодаря образованию относительно стабильных циклических изомеров **II-A**. Причиной этого феномена является низкая устойчивость фотоизомеров **I-A**, которые вступают в каскадный процесс, приводящий к необратимому образованию стабильных продуктов – нафталинов, бензоаннелированных гетероциклов и их производных. Ключевым различием между фотопереключаемыми и вступающими в необратимую фотоперегруппировку ДАЭ является наличие атома водорода при одном из реакционных атомов углерода гексатриеновой системы.

Схема 31



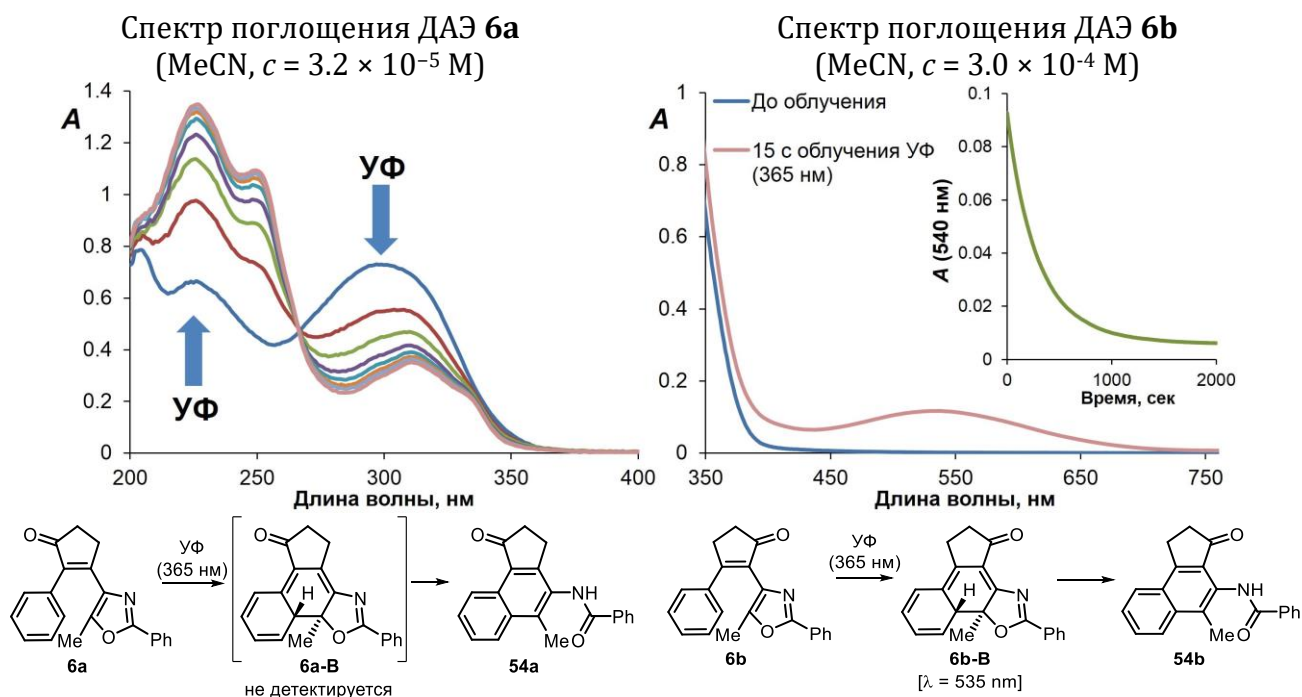
III.3.1 Синтетические возможности

На первом этапе работы фотоиндуцированная перегруппировка была изучена для ДАЭ, содержащих в качестве ароматических заместителей бензол и оксазол. ДАЭ **6a** при облучении УФ светом (365 нм) не образовывал окрашенный фотоиндуцированный изомер **6a-B** (Рисунок 22). Однако облучение раствора этого соединения в ацетонитриле приводило к новому продукту фотореакции, имеющему максимум поглощения в УФ области. Новый продукт оказался фото- и термически стабильным, а наличие изобестической точки около 265 нм свидетельствовало о селективной трансформации. Таким образом, наблюдалась картина, типичная для

⁸ Экспериментальная часть к данному материалу разделена на две части: синтез исходных ДАЭ (раздел VI.5) и фотохимический синтез (раздел VI.6).

необратимых фотохимических превращений. Изомерный ДАЭ **6b** проявлял фотохромные свойства, поскольку при облучении УФ светом образовывал окрашенную циклическую форму **6b-B** ($\lambda_{\text{max}} = 535$ нм). Однако последнее соединение имело аномально низкую термическую стабильность (обесцвечивание наблюдалось в течение получаса), что, вероятно, говорило о необратимых структурных изменениях.

Рисунок 22

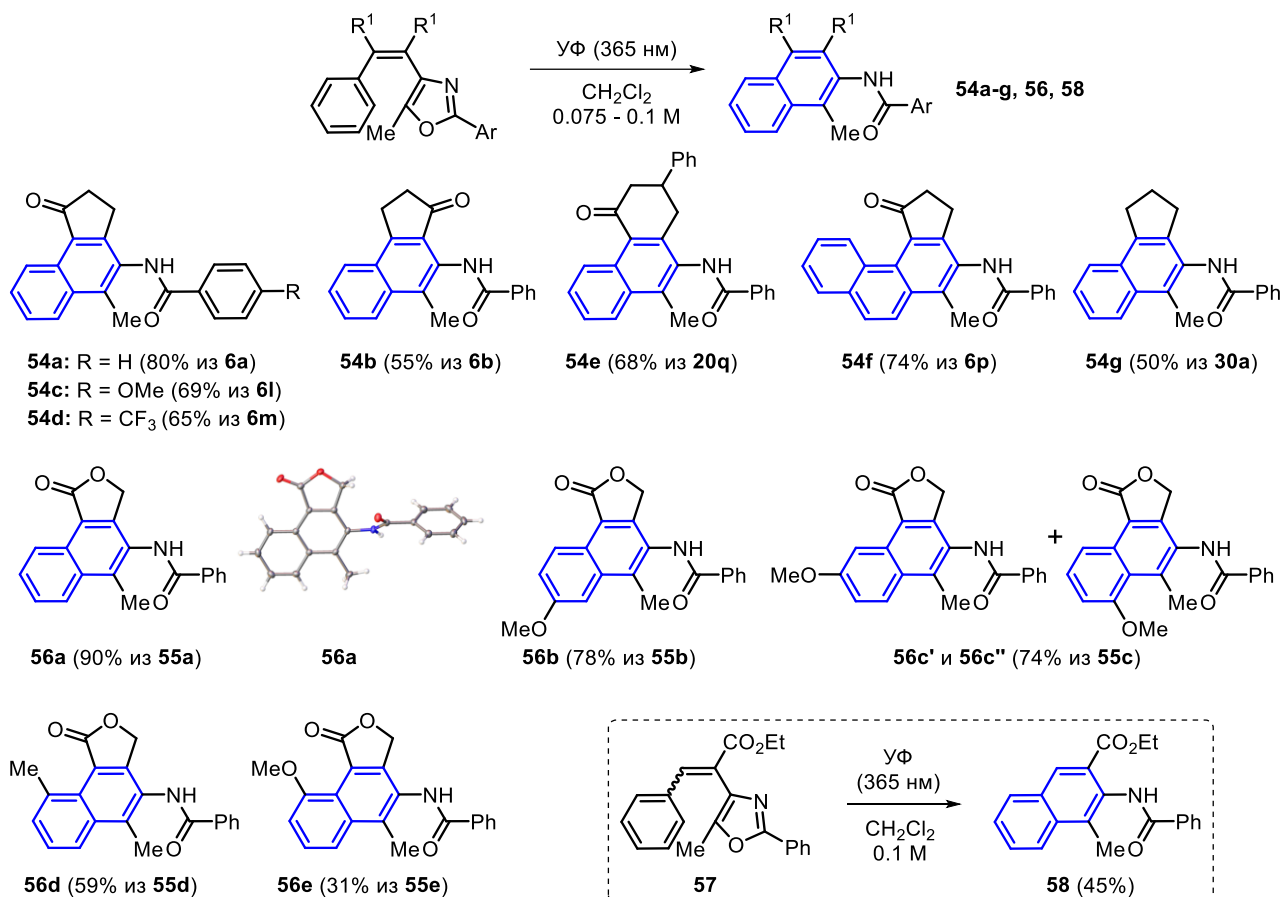


Результаты спектральных исследований показали целесообразность проведения препаративных фотореакций для ДАЭ **6a** и **6b**. В качестве источника света использовались УФ лампы (длина волны $\lambda = 365$ нм; мощность 6 или 8 Вт). На первом этапе облучение проводили в кварцевой посуде, однако во всех последующих реакциях использовалась обычная стеклянная посуда (к примеру, боросиликатное стекло практически полностью прозрачно для света 365 нм). В качестве растворителя использовался дихлорметан ($c = 0.1$ М), который был выбран из-за удобства, хотя исследуемая фотореакция протекала и в других растворителях (этанол, ацетонитрил, толуол). Все реакции проводились в присутствии кислорода воздуха. Контроль фотореакций осуществляли с помощью ТСХ.

Продуктом фотореакции **6a** оказалось соединение **54a**, содержащее нафталиновое ядро с фрагментом бензамида, образовавшегося в результате формального раскрытия оксазола (Рисунок 22, Схема 32). Выход составил 80%, структура **54a** была доказана с помощью спектральных методов (^1H , ^{13}C ЯМР

спектроскопия с применением двумерных методов⁹, и масс-спектрометрии, в том числе, высокого разрешения). Препаративный фотолиз ДАЭ **6b** также привел к образованию продукта на основе нафталина **54b**, изомерного **54a**. При этом потребовалось более долгое облучение (15 ч против 4 ч в случае **6a**) и выход оказался ниже (55% против 80%).

Схема 32

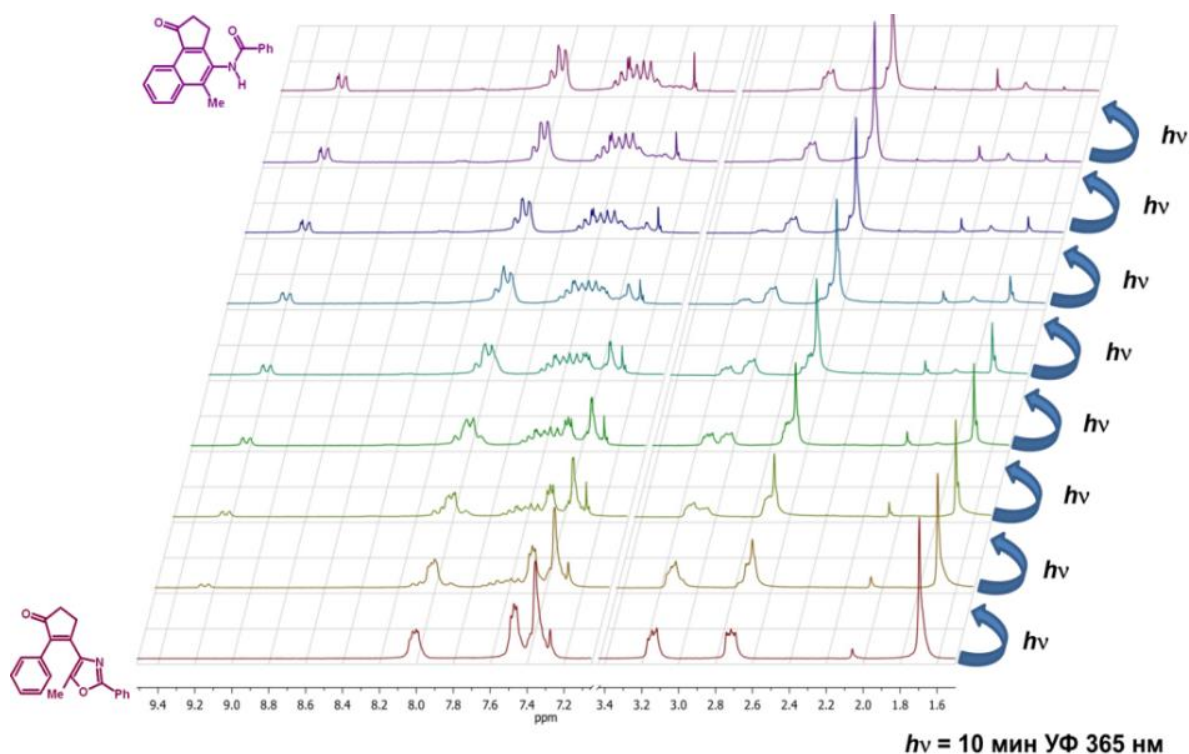


С целью установления границ применимости обнаруженной фотоперегруппировки в реакцию были вовлечены различные ДАЭ, различающиеся этеновыми мостиками (циклопентенон, циклопентен, циклогексенон, нециклический мостик, фуран-2(5*H*)-он). Во всех случаях были выделены производные нафталина с выходами 45-90% (Схема 32). На примере соединения **54f** была также показана возможность синтеза производных фенантрена (впоследствии был получен ряд различных производных фенантрена [162]). Строение фотопродукта **56a** было доказано с помощью РСА.

⁹ Результаты двумерных ЯМР экспериментов для **54a,b,g** доступны по ссылке: <https://ndownloader.figstatic.com/files/3893692>.

Фотореакция ДАЭ на основе циклопентенона и фуран-2(5*H*)-она с карбонилном мостика, расположенным со стороны фенильной (нафтильной) группы, оказалась очень эффективным процессом. Несмотря на выходы после выделения 65-90% (Схема 32), ¹H ЯМР мониторинги показали количественный характер превращения. На Рисунке 23 приведен подобный эксперимент для ДАЭ **6a**. В процессе его облучения наблюдалось постепенное превращение в нафталин без признаков образования побочных продуктов.

Рисунок 23. ¹H ЯМР мониторинг ДАЭ **6a** при облучении УФ светом (365 нм) в CDCl₃.

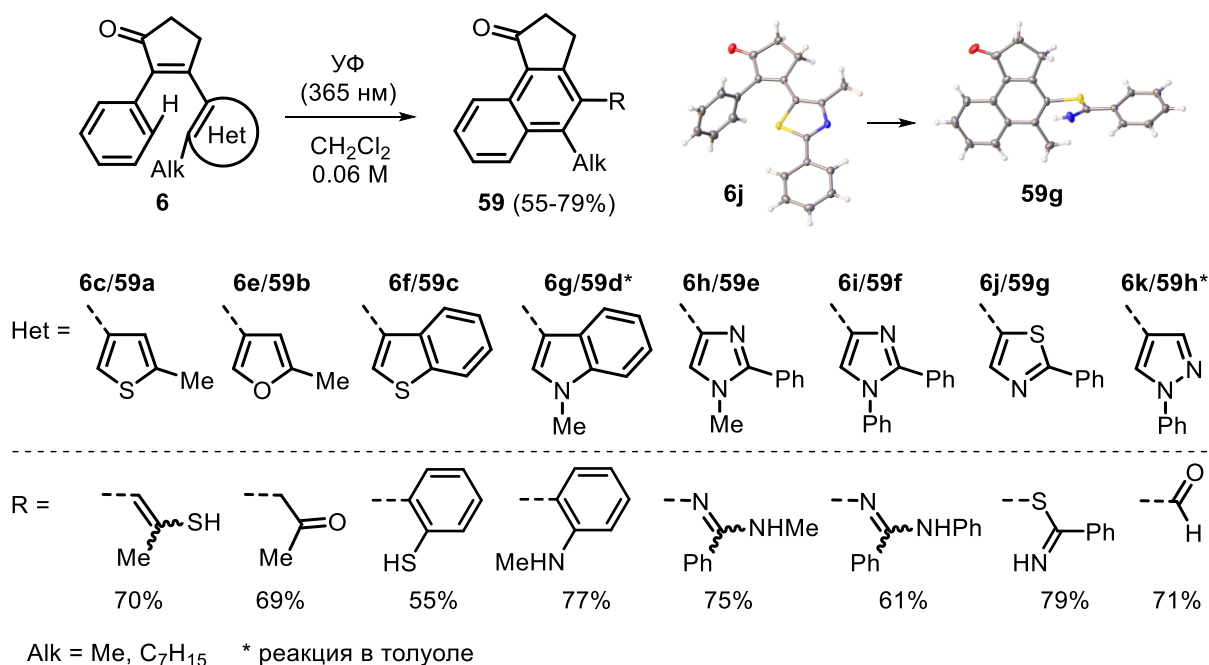


Таким образом, было показано, что ДАЭ на основе бензола и оксазола вступают в эффективную фотоперегруппировку с образованием производных нафталина в результате образования С-С связи и формального раскрытия оксазола. Образование «бициклических» продуктов типа нафталина является неклассическим направлением фотореакций ДАЭ. Это обеспечивается особенностями структуры ДАЭ типа **6a** (см. раздел III.3.5), которые позволяют избежать образования трициклических нафто[2,1-*d*]оксазолов [163].

Вышеописанные реакции легко масштабируются, не требуют специального оборудования и протекают в присутствии кислорода воздуха. В ранних работах были описаны родственные примеры фотоперегруппировок с раскрытием бензола [86], фурана [90] и бензофурана [92], которые, однако, проходили исключительно в инертных условиях. Более этого, в данных работах не был показан потенциал реакций

с помощью замены одного раскрывающегося цикла на другой. Для демонстрации возможностей обнаруженной фотоперегруппировки были изучены аналоги **6a** с различными гетероциклическими заместителями в положении 3 циклопентенона – тиофеном, фураном, бензотиофеном, индолом, тиазолом, имидазолом и пиразолом (Схема 33). Облучение этих соединений в препаративных экспериментах УФ светом привело к соответствующим функционально замещенным нафталинам **59** с выходами 55-79%. Строение продуктов, а именно β-заместителя в нафталине, диктуется природой гетероцикла в субстратах **6**. Тиофен как ароматический заместитель в ДАЭ обеспечивает пропен-2-тиольный остаток (**59a**), фуран – 2-оксипропил (**59b**), индол – 2-аминофенил (**59d**), бензотиофен – 2-меркаптофенил (**59c**). Азолы, такие как имидазол и тиазол приводят к бензимидадам (**59e,f**) и тиоимидаду (**59g**), соответственно. Выходы составили 55-79%. Фотореакции **6g** и **6k** проходили с большими выходами в толуоле, что, вероятно, связано с деструкцией хлор-содержащего растворителя и образованием реакционноспособных частиц. Строение ДАЭ **6j** и продукта его перегруппировки, нафталина **59g**, было доказано с помощью РСА.

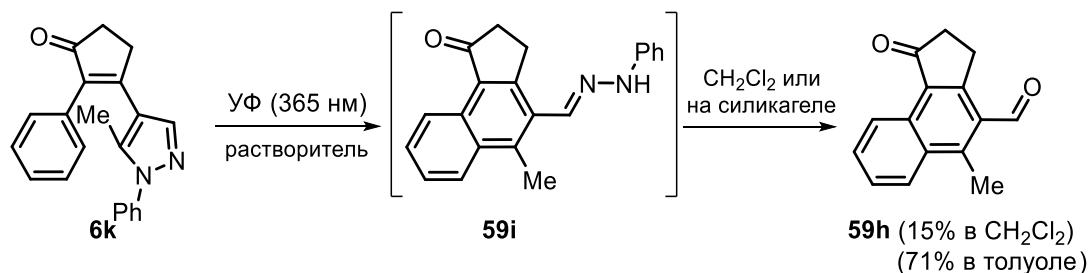
Схема 33



Первичные продукты фотоперегруппировки могут быть химически нестабильными и гидролизуются в условиях реакции: так из ДАЭ на основе пиразола **6k** был получен альдегид **59h**, а не соответствующий гидразон **59i** (Схема 34). Фотолиз **6k** в дихлорметане привел к **59h** с выходом лишь 15%, тогда как

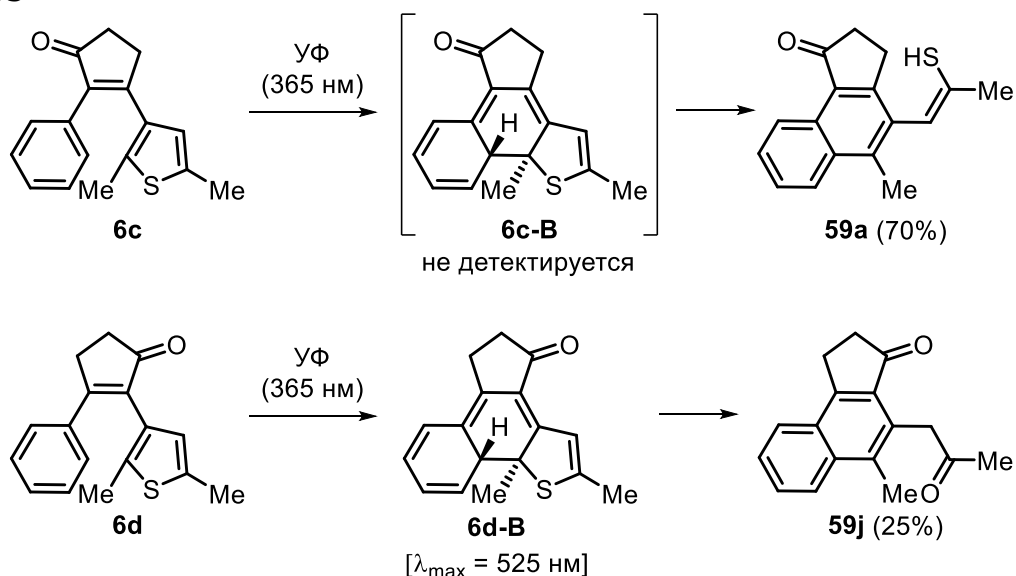
проведение реакции в толуоле (в обоих случаях проводилась колоночная хроматография) привело к альдегиду с выходом 71%.

Схема 34



Отметим, что в фотоперегруппировку вступают ранее описанные производные тиофена **6c** и **6d** (Схема 35). В работе 2012 года ДАЭ **6d** был представлен как фотохромный с низкой фотоустойчивостью и термической стабильностью [63]. Действительно, фотоиндуцированная форма **6d-B** с максимумом поглощения 525 нм может быть зафиксирована с помощью электронной спектроскопии. Однако, как и в случае **6b-B** (Рисунок 22), этот интермедиат термически нестабилен. Препаративный фотолиз **6d** привел к нафталину, который, в отличие от **59a**, гидролизировался в условиях реакции до карбонильного производного **59j**.

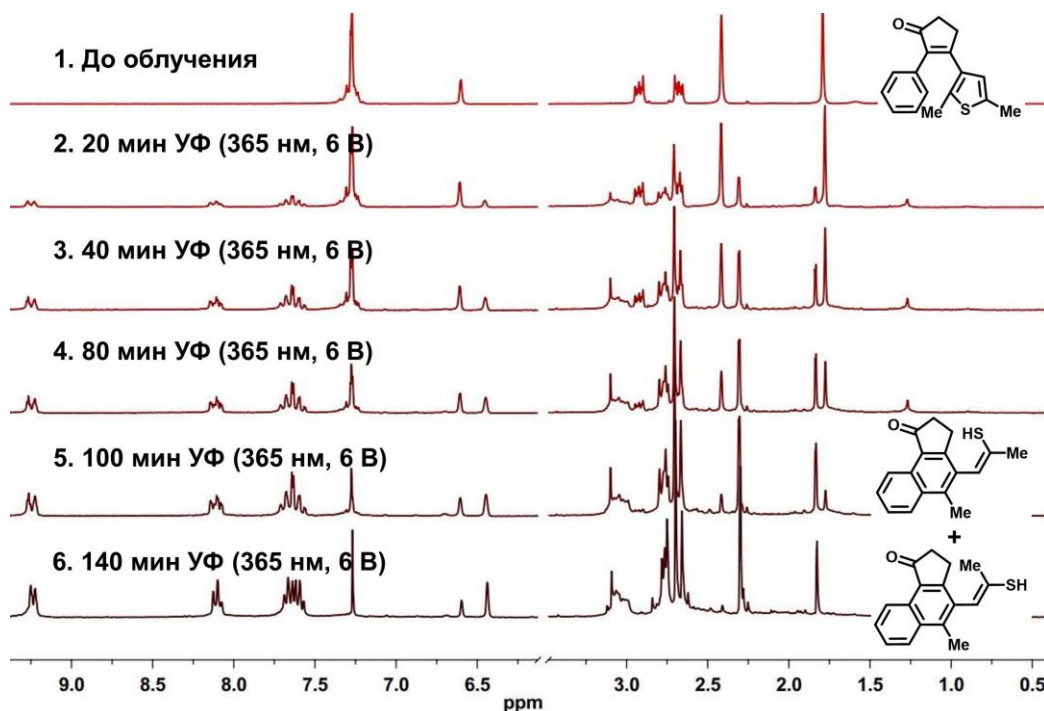
Схема 35



ЯМР спектроскопия дает возможность отслеживать процесс фотоперегруппировки ДАЭ. Данная реакция требует использования света с длиной волны 365 нм, поэтому для мониторинга могут быть использованы стандартные ЯМР ампулы. На рисунке 24 представлен мониторинг облучения ДАЭ **6c** в CDCl_3 в присутствии кислорода воздуха. Характерным сигналом образующегося в процессе фотореакции нафталина **59a** является дуплет одного из α -протонов нафталина,

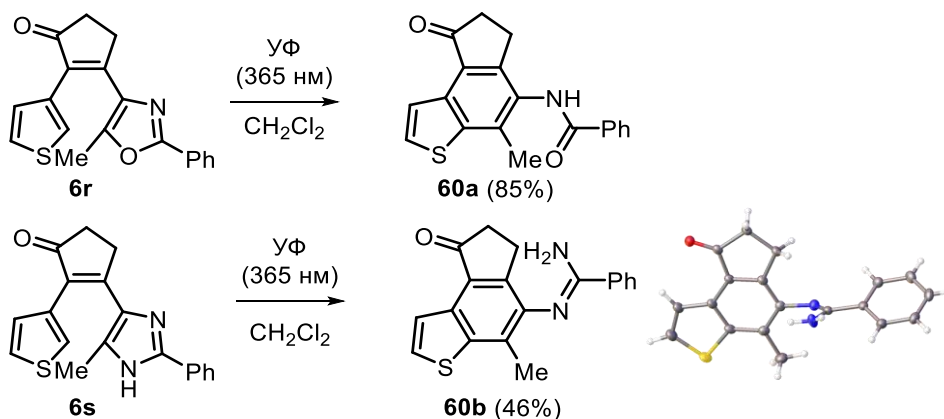
выходящий в слабом поле 9.2 м.д. из-за магнитной анизотропии близко расположенной карбонильной группы. В целом, при облучении происходит количественное превращение исходного ДАЭ в два изомерных нафталина, различающихся конфигурацией двойной связи фрагмента 2-меркаптопроп-1-ена.

Рисунок 24. ^1H ЯМР ДАЭ **6с** при облучении УФ (365 нм, CDCl_3).



В реакции фотоперегруппировки могут быть получены не только производные нафталина, но и бензоаннелированные гетероциклы. Для демонстрации этого были синтезированы ДАЭ **6r** и **6s**, в которых бензол при центральной двойной связи был замещен на тиофен (Схема 36). Фотолиз этих соединений привел к бензотиофенам с имидамидной группой **60a** и **60b**, полученным с выходами 85 и 46%, соответственно. Строение **60b** было доказано с помощью РСА, показавшего наличие amino-группы в структуре молекулы.

Схема 36

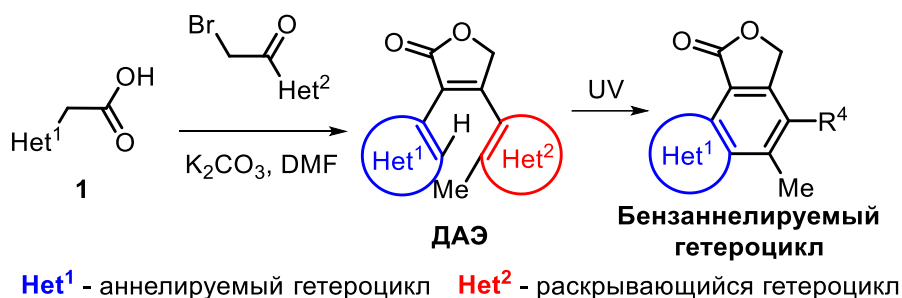


III.3.2 Фотоперегруппировка ДАЭ в бензоаннелировании гетероциклов

Было показано, что в обнаруженную фотоперегруппировку вступают ДАЭ с различными этеновыми мостиками и гетероциклами, образуя производные нафталина с различными функциональными группами в результате бензоаннелирования бензольного кольца. С точки зрения органического синтеза более интересна задача бензоаннелирования гетероциклов. В последние годы решению этой проблемы уделялось большое внимание исследователей [164][165][166][167], что обусловлено разнообразной биологической активностью таких соединений [168][169][170]. Классические методы получения бензогетероциклов, основанные на гетероаннелировании бензола (например, синтеза индолов по Фишеру, Градберга, Бишлера; синтеза (изо)хинолинов по Комбу, Скраупу, Фридлендеру и т.д.), не отличаются универсальностью и не позволяют получать функционализированные по бензолу производные. Разработанные в последние годы методы бензоаннелирования гетероциклов, как правило, основаны на электрофильных реакциях циклизации, не являются универсальными с точки зрения гетероциклов и не обеспечивают возможность получения продуктов с разными функциональными группами [171][172][173][174][175][176]. На сегодняшний день практически отсутствуют универсальные методы бензоаннелирования гетероциклов, позволяющие вводить в реакцию разнообразные 5- и 6-членные гетероциклы. Среди немногих имеющихся можно упомянуть методы Katritzky [177][178], Belmont [179][180], Würthwein [181][182] и Wang [183].

Для демонстрации потенциала фотоперегруппировки в бензоаннелировании гетероциклов был выбран класс фотоактивных ДАЭ на основе фуран-2(5*H*)-онового мостика (Схема 37). Эти ДАЭ синтетически более доступны, чем производные циклопентенона [61] и, как было показано выше, также вступают в эффективную фотоперегруппировку. Ароматические соединения с фуран-2(5*H*)-оновым фрагментом широко представлены среди природных соединений, включая микофеноловую кислоту и ее аналоги [184][185], лактоны на основе бензотиофена [186], бензофурана [187], дибензофурана [188][189], а также карбазольные алкалоиды [190][191][192].

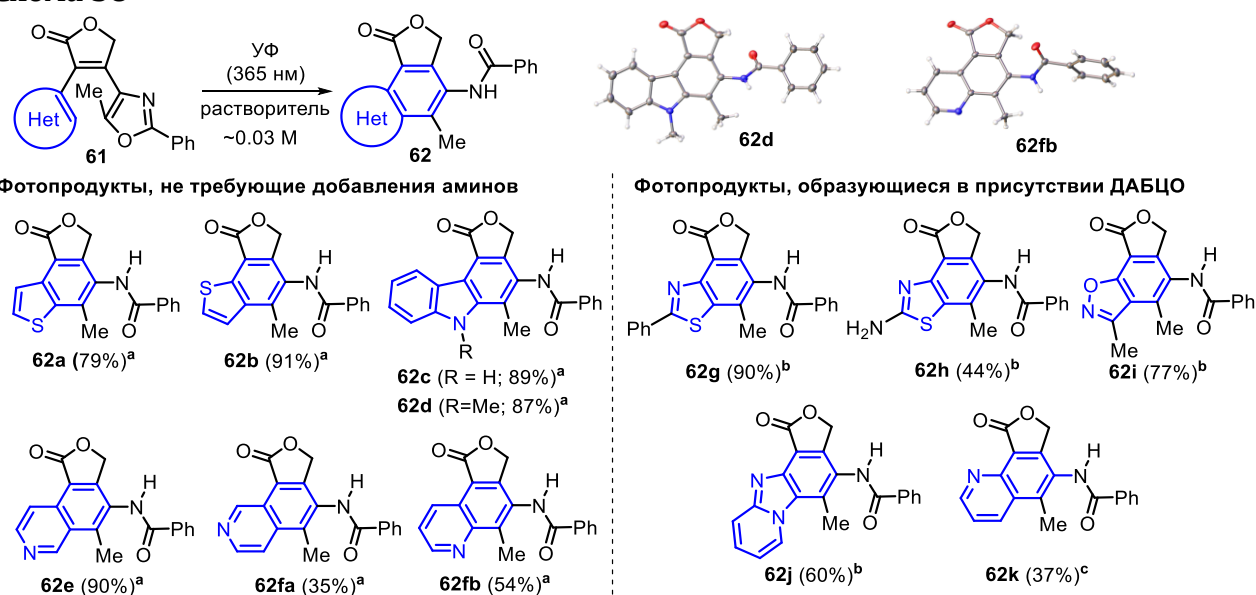
Схема 37



Таким образом, предлагаемая нами стратегия бензоаннелирования гетероциклов состоит из двух стадий (Схема 37). На первой стадии производится синтез ДАЭ из доступных исходных соединений (в нашем случае, это гетероарилуксусные кислоты **1**), на второй стадии происходит фотоперегруппировка ДАЭ с образованием бензоаннелированного гетероцикла. Для описания ДАЭ, вступающих в реакцию фотоперегруппировки, мы вводим понятия «аннелируемый и раскрывающийся гетероцикл», которые обозначают роль двух ароматических заместителей при двойной связи. В рамках данной стратегии нами была синтезирована широкая серия ДАЭ фуран-2(5*H*)-онового ряда (> 30 примеров).

Для проверки возможностей реакции с точки зрения ряда аннелируемых гетероциклов была синтезирована серия ДАЭ **61** в одну стадию с выходами 23-73% (Схема 38). Были успешно получены производные α - и β -тиофенов, индола, α -, β - и γ -замещенных пиридина, 2-фенил- и 2-аминотиазола, изоксазола и имидазо[1,2-*a*]пиридина.

Схема 38



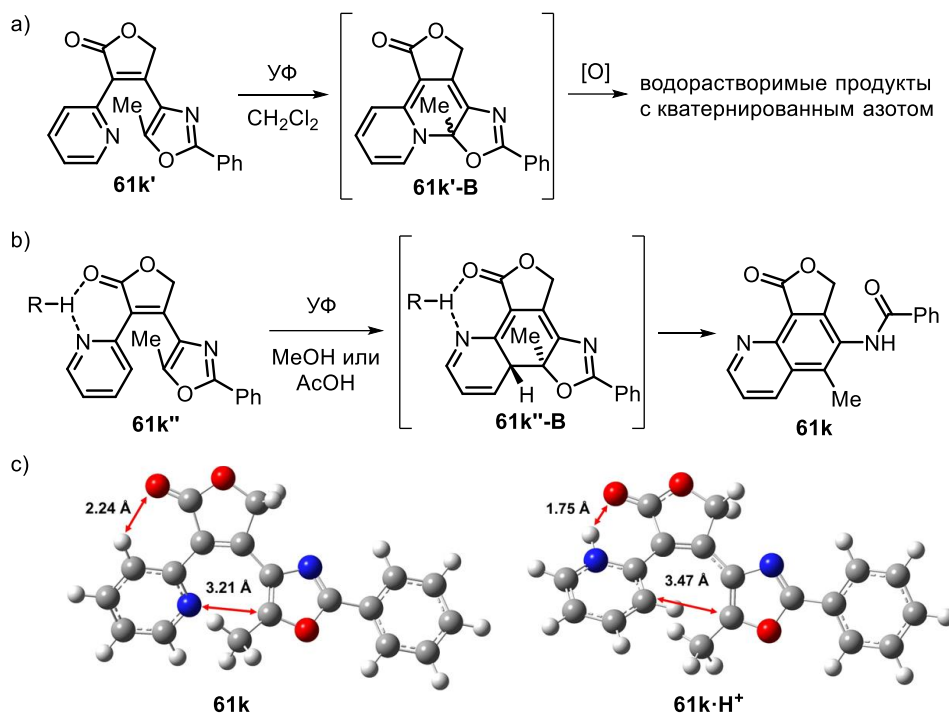
Условия реакций: ^a CH₂Cl₂. ^b 1,4-диазобисцикло[2.2.2]октан (ДАБЦО, 1 экв.), CH₂Cl₂. ^c ДАБЦО (1 экв.), метанол

ДАЭ **61** вступают в эффективную фотоперегруппировку в дихлорметане в присутствии кислорода воздуха с образованием бензотиофенов, карбазолов и хинолинов **62a-f** с выходами 79-91%. Эффективность фотореакций была успешно продемонстрирована с помощью ЯМР мониторингов¹⁰. В то же время, фотолиз ДАЭ на основе азотистых аннелируемых гетероциклов (тиазол, изоксазол, имидазо[1,2-*a*]пиридин, α -замещенный пиридин) привел к образованию смесей продуктов. Мы обнаружили, что фотоперегруппировка идет с хорошими выходами в инертной среде или в присутствии 1,4-дiazобикакло[2.2.2]октана, ДАБЦО (подробнее, см. раздел III.3.4).

В случае производного α -пиридина **61k** проведение фотолиза в дихлорметане в присутствии кислорода воздуха (как в присутствии ДАБЦО, так и в отсутствии) привело к осмолению с образованием водорастворимых соединений. Ранее Федорова [193][194] и Kawai [195] показали, что фотолиз родственных ДАЭ может приводить к заряженным гетероциклическим продуктам с кватернированным атомом азота вследствие циклизации 1-азагексатриеновой системы. Вероятно, в обычных условиях предпочтительной является фотоциклизация конформера **61k'** с образованием связи C-N с последующей окислительной ароматизацией (Схема 39a). Для преодоления данного затруднения нами использовался подход для контроля конформации ДАЭ с использованием нековалентных взаимодействий (см. раздел III.2.2). Ранее Kawai показал, что использование протонных растворителей, таких как метанол и уксусная кислота, может оказывать существенное влияние на конформацию [196] и селективность [197] фотоциклизации ДАЭ. Действительно, проведение фотолиза **61k** в метаноле или уксусной кислоте в присутствии ДАБЦО привело к образованию целевого хинолина **62k** (выход 37% в метаноле), строение которого было доказано полным соотношением сигналов ЯМР с применением двумерных методик¹⁰. Вероятно, эффект растворителей обусловлен стабилизацией конформации **61k''** (Схема 39b), способствующей C-C циклизации, посредством водородных связей протона растворителя одновременно с карбонилем и атомом азота пиридина

¹⁰ Подробности данных экспериментов доступны по ссылке:
<https://www.rsc.org/suppdata/c9/ob/c9ob00690g/c9ob00690g1.pdf>

Схема 39. Фотопревращения **61k** и результаты DFT расчетов.

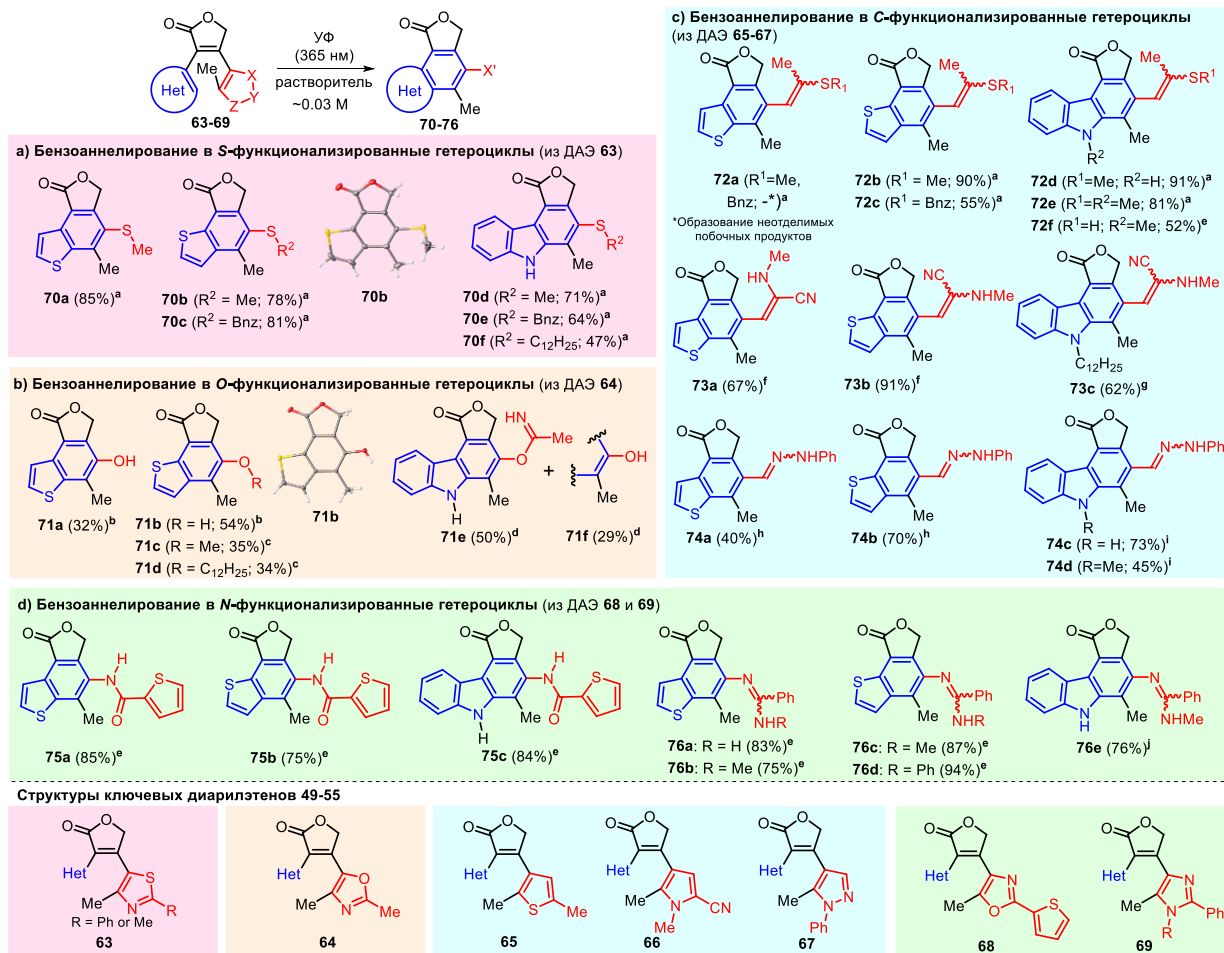


Данная гипотеза была подтверждена с помощью DFT расчетов на уровне теории B3LYP/6-31G(d)¹⁰. Для ДАЭ **61k** оптимизированная структура имела антипараллельную конформацию с расстоянием C-N 3.21 Å, соответствующую **61k'** (Схема 39с). Для протонированной формы **61k·H⁺** была получена также антипараллельная конформация, но с иным разворотом пиридинового цикла, в результате которого расстояние между реакционными атомами углерода составило 3.47 Å.

Таким образом, была продемонстрирована универсальность предложенной стратегии бензоаннелирования для получения различных конденсированных гетероциклов. Представленные на Схеме 38 фотопродукты имели бензоил-замещенный амин в качестве заместителя, что обусловлено использованием оксазола в качестве раскрывающего гетероцикла. Представлялось интересным разработать методы синтеза бензо[*b*]тиофенов и карбазолов с различными *S*-, *O*-, *N*- и *C*-содержащими заместителями. Была синтезирована серия соответствующих ДАЭ **63-69** (Схема 40), где в качестве раскрывающегося гетероцикла были использованы 5-замещенный тиазол (для синтеза *S*-функционализированных гетероциклов); 5-замещенный оксазол (для *O*-функционализированных гетероциклов); β-замещенные тиофен/пирролы, и 5-замещенный пиразол (для *C*-функционализированных гетероциклов); а также 4-замещенные оксазол и имидазол (для *N*-функционализированных гетероциклов). Оптимальные условия для

фотоперегруппировки (растворители, дополнительные добавки) сильно зависят от природы обоих заместителей в структуре субстрата. Нам удалось подобрать условия для получения бензоаннелированных гетероциклов из всех синтезированных ДАЭ.

Схема 40

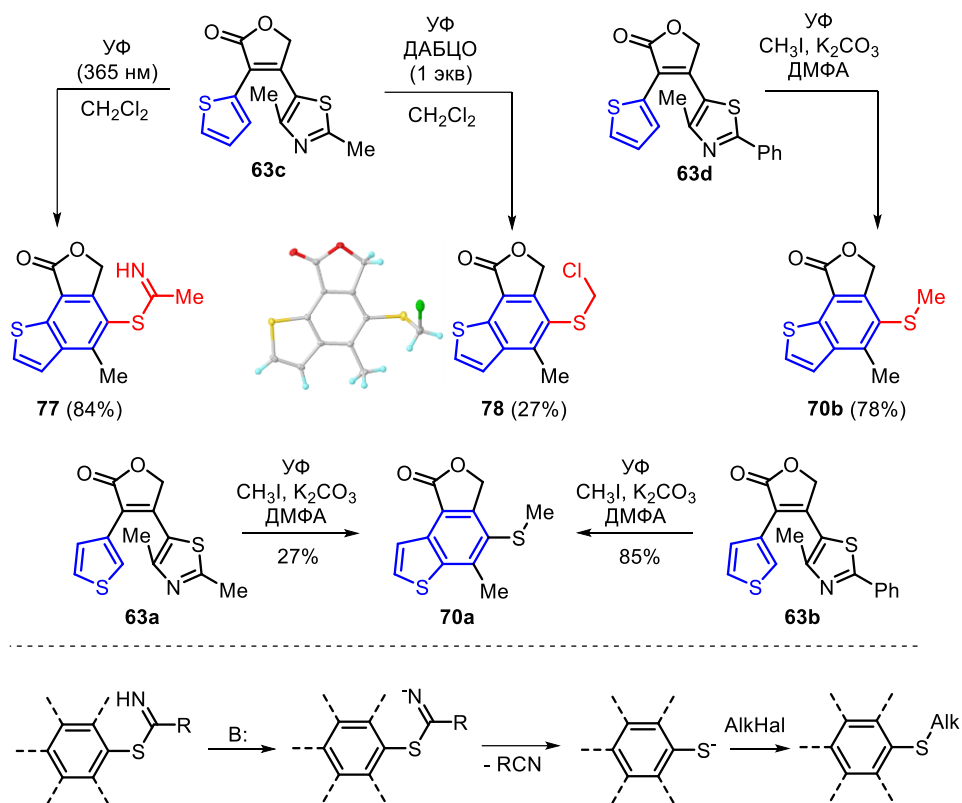


Условия. ^а Алкил галогенид, K₂CO₃, ДМФА. ^б ДМФА. ^с i. ДМФА. ii. Алкил галогенид, K₂CO₃, ДМФА (без облучения). ^д ДАБЦО (3 экв), ДМФА. ^е CH₂Cl₂. ^ф CH₂Cl₂; N-метилпирролидон (9:1). ^г ДАБЦО (2 экв), имидазол (2 экв), ДМФА. ^г Толуол. ^г ДАБЦО (1 экв), ДМФА. ^г ДАБЦО (3 экв), CH₂Cl₂.

Так, для ДАЭ **63** на основе тиазола в качестве раскрывающегося гетероцикла, нами был разработан метод *in situ* алкилирования (Схема 40а). Было обнаружено, что в случае бензоаннелированных гетероциклов соответствующие имидотиоаты нестабильны (в отличие от **59g**, Схема 33). Так, **77**, полученный из ДАЭ **63с** с выходом 84%, разрушается при хранении и на силикагеле (Схема 41). Проведение фотолиза **63с** в присутствии ДАБЦО привело к образованию необычного продукта **78** (строение доказано с помощью РСА), который образовался в результате отщепления ацетонитрила из **77** с последующим алкилированием растворителем - дихлорметаном. Это навело нас на мысль, что эффективным методом стабилизации фотопродуктов для тиазольных ДАЭ может быть алкилирование в условиях реакции. Препаративное облучение аналога **63с**, ДАЭ **63d**, привело к ожидаемому бензотиофену с метилсульфидной группой **70b** с выходом 78%. Облучение ДАЭ **63a** и

63b, различающихся заместителем в положении 2 тиазола, в присутствии алкилирующей системы метилиодид / поташ в ДМФА привело к метилтио-производному **70a**. Различие в выходах (27 против 85%) свидетельствует о предпочтительном использовании 2-фенилтиазолов в качестве раскрывающегося гетероцикла.

Схема 41



Фотолиз ДАЭ **64a,b** с 4-замещенным оксазолом в качестве раскрывающегося гетероцикла приводил к соответствующим бензотиофенам **71a-d** при облучении в ДМФА (в случае **71c,d** – с последующим алкилированием) с выходами 32-54% (Схема 40b). Облучение аналогичных производных индола **64c** и **64d** в обычных условиях приводило к образованию побочных продуктов окисления и требовало добавления ДАБЦО для получения целевых карбазолов **71e,f** (см. раздел III.3.4).

Синтез *S*-замещенных гетероциклов проводился с использованием тиофена, пиррола и пиразола в качестве раскрывающегося гетероцикла (ДАЭ **65**, **66** и **67**, соответственно, Схема 40с). Производные тиофена в условиях фотоперегруппировки образуют пропен-2-тиольные производные, которые, в отличие от продуктов перегруппировки ДАЭ на основе тиазола (Схема 41), представляют собой относительно стабильные соединения. Так, был получен карбазол **72f** с выходом 52%. Использование *in situ* алкилирующих условий привело к бензотиофенам **72b,c** и

карбазолам **72d,e** с выходами 55-91%. Во всех случаях продукты были выделены в виде двух *E*-/*Z*-изомеров. Исключением был фотолиз ДАЭ **65a** с двумя 3-замещенными тиофенами в качестве аннелируемого и раскрывающегося гетероциклов, в котором наблюдалось образование продуктов побочной диотропной перегруппировки (см. раздел III.3.4).

Фотолиз производных пиррола **66a-c** (Схема 40с) в дихлорметане приводил к образованию большого количества побочных продуктов. Добавление 10% *N*-метилпирролидона (о влиянии данного растворителя см. раздел III.3.4) позволило получить целевые бензотиофены **73a,b** с выходами 67-91%. Формальное раскрытие пиррола приводило к образованию 2-(метиламино)акрилонитрильного остатка, который, как и в случае тиофена, принимал *E*- и *Z*-конфигурации. Синтез аналогичного карбазола потребовал одновременного использования ДАБЦО и имидазола в качестве добавок для исключения побочных окислительных процессов. Из-за плохой растворимости продукта, полученного из незамещенного по азоту индола ДАЭ **66с**, было синтезировано его додецил-замещенное производное **66d**. Фотолиз последнего привел к целевому карбазолу **73с** с выходом 62%.

Фотолиз производных пиразола **67** позволил получить 2-фенилгидразонометил-замещенные бензогетероциклы (гидразоны) **74** (Схема 40с). Для получения бензотиофенов **74a,b** реакцию проводили в толуоле, при этом продукты отделяли фильтрованием. В случае получения карбазолов **74c,d** реакцию проводили в ДМФА в присутствии 1 экв. ДАБЦО. Такие условия реакции позволили избежать гидролиз гидразонов, который наблюдался в случае фотореакции в дихлорметане (Схема 34). Выходы гидразонов **74** составляли 40-72%.

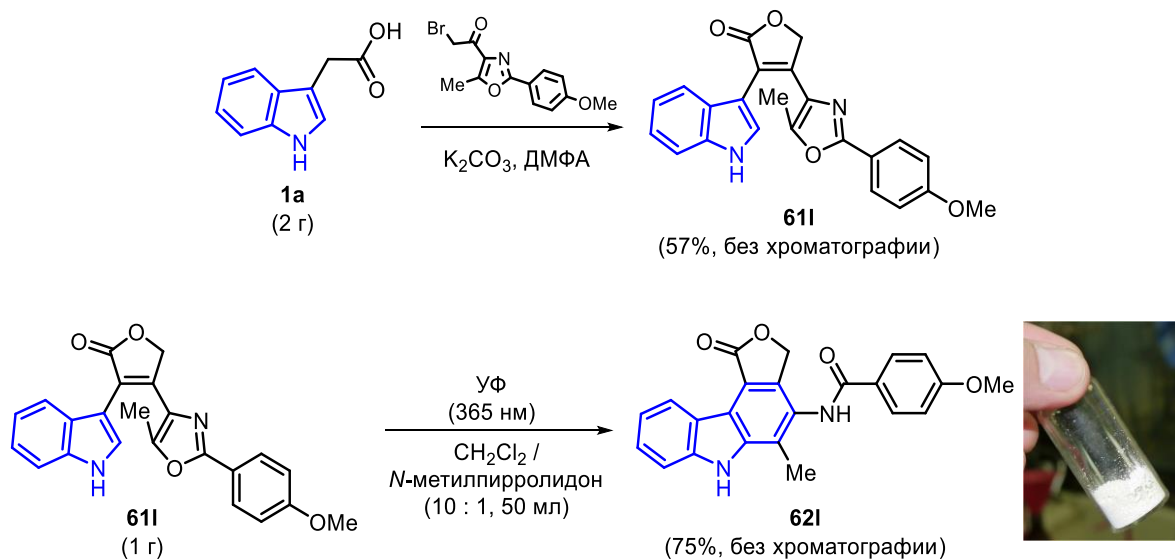
В отличие от вышеприведенных примеров, фотореакция ДАЭ с оксазолом (**68**) и имидазолом (**69a-d**) в качестве раскрывающихся циклов протекала довольно гладко в дихлорметане без добавок, в результате чего были получены бензотиофены **75a,b/76a-d** и карбазол **75с** с хорошими выходами (Схема 40d). Исключением являлся ДАЭ **69e** на основе индола и имидазола, фотолиз которого в обычных условиях приводил к продукту формального отщепления метана (см. раздел III.3.4). Тем не менее, реакция в ДМФА в присутствии ДАБЦО позволила решить эту проблему и целевой карбазол **76e** был выделен с выходом 76%.

Проведенные исследования показали возможность получения по реакции фотоперегруппировки различных *N*-, *O*-, *S*-, *C*-замещенных бензоаннелированных гетероциклов, таких как бензо[*b*]тиофен, карбазол, хиолин, изохиолин,

бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин, бензотиазол и бензо[5,4-*d*]изоксазол. Это показывает перспективность стратегии бензоаннелирования гетероциклов, основанной на фотоперегруппировке ДАЭ.

Фотохимические реакции ДАЭ в рамках бензоаннелирования гетероциклов проводились в растворах с концентрацией ~ 0.03 М с загрузкой до 100 мг. Представлялось интересным масштабирование данного процесса. Для этого нами был проведен «gram-scale» эксперимент по двухстадийному бензаннелированию 2 г гетероауксина **1a** (Схема 42). Для этого был синтезирован ДАЭ **611**, в котором роль раскрывающегося цикла выполнял 2-(4-метоксифенил)оксазол. Выход составил 57% без использования хроматографии. Фотоперегруппировка **611** проводилась на загрузку 1 г в дихлорметане с добавкой 10% *N*-метилпирролидона для повышения растворимости и увеличения устойчивости ДАЭ к присоединению синглетного кислорода (см. раздел III.3.4). В результате был выделен целевой карбазол **621** с выходом 75% без использования хроматографии. ЯМР мониторинг процесса, проведенный в ДМСО, показал количественное превращение исходного ДАЭ в карбазол (Рисунок 25).

Схема 42



Общий вид экспериментальной установки, использованной для проведения фотореакций ДАЭ, представлен на Рисунке 26. В качестве реакционных сосудов использовались стандартные пенициллиновых флаконов (виал) объемом 12 мл (Рисунок 26b,c). Облучение проводилось двумя УФ лампами с длиной волны 365 нм (мощность 8 Вт) при перемешивании. Достоинством данного решения является

доступность оборудования, поскольку аналогичные УФ лампы для проявления ТСХ и магнитные мешалки имеются в каждой синтетической лаборатории.

Рисунок 25. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции ДАЭ **61I** до и после облучения УФ светом ($2 \times 365 \text{ нм}$) в DMCO-d_6 ($c = 0.065 \text{ M}$).

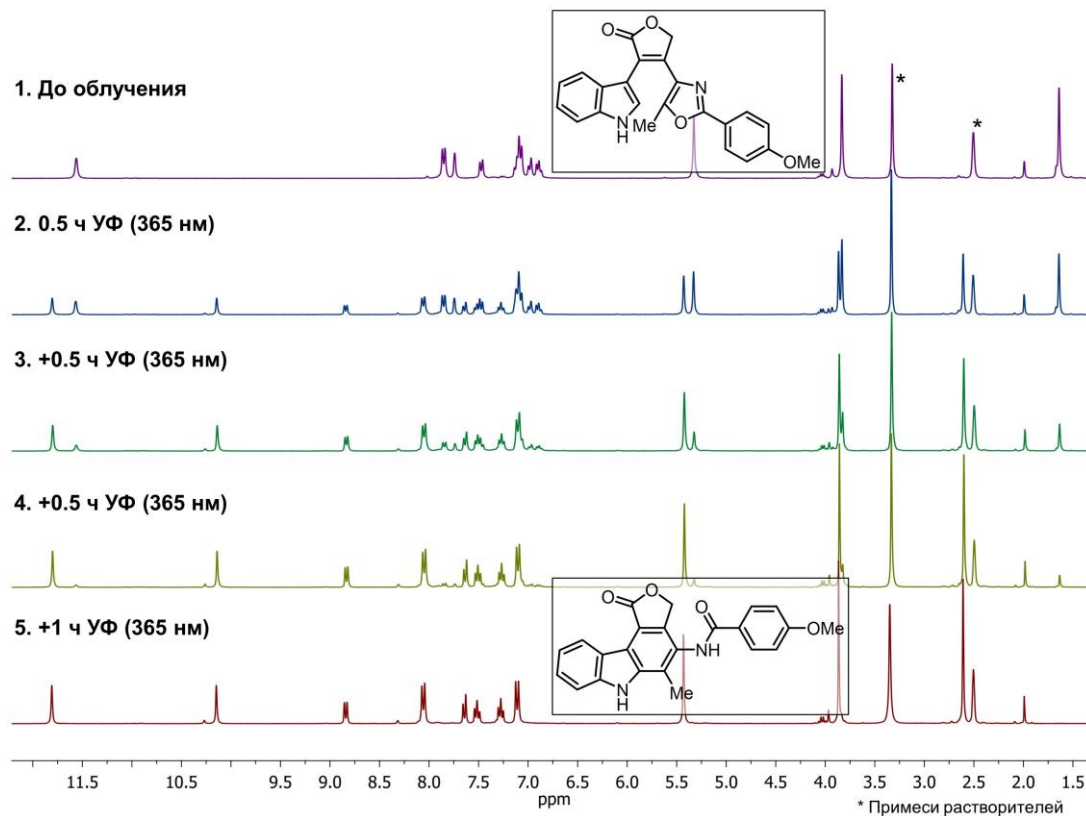
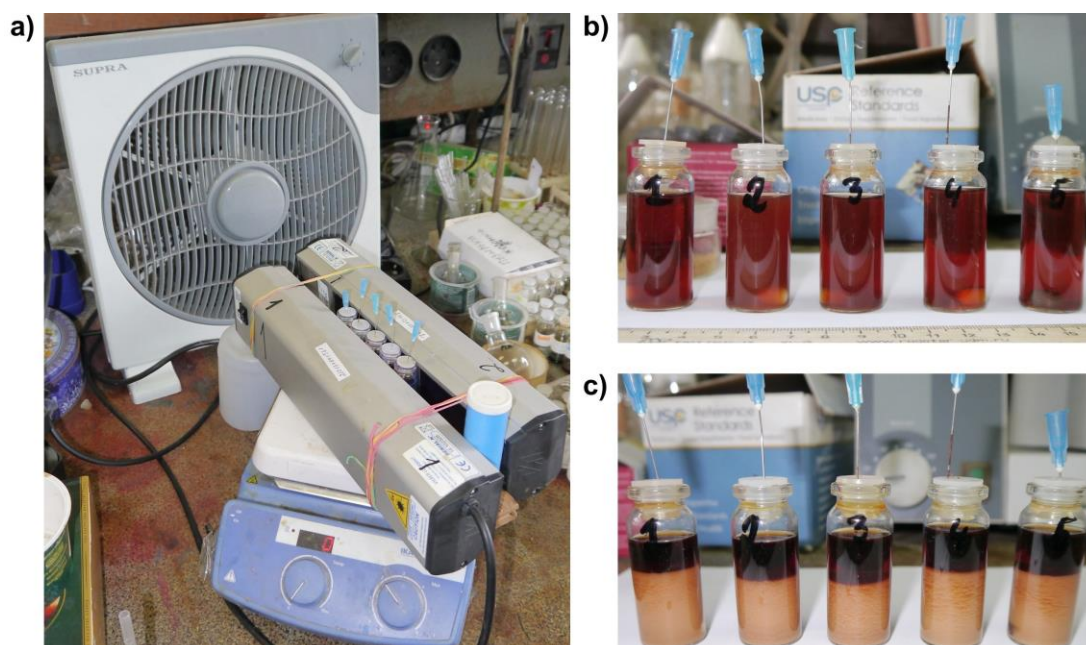


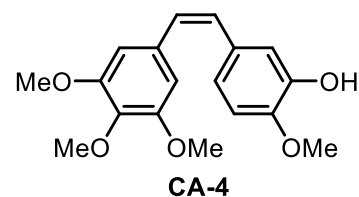
Рисунок 26. Препаративная фотоперегруппировка ДАЭ: общий вид экспериментальной установки (а), реакционные сосуды в реакции **61I** до начала реакции (b) и после завершения реакции (с).



III.3.3 Фотоперегруппировка ДАЭ и биологическая активность¹¹

Фотоперегруппировка ДАЭ благодаря своей универсальности и эффективности может быть использована для разработки соединений, биологическую активность которых можно необратимо менять с помощью света. Это интересно как с точки зрения разработки фоторазлагаемых лекарственных препаратов [198][199][200], так и для разработки новых подходов в рамках фотофармакологии [26].

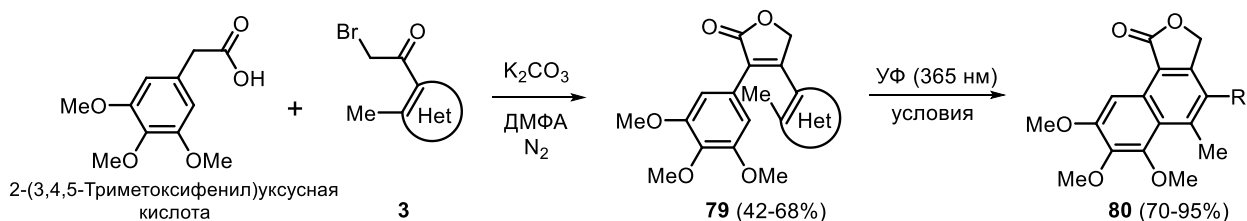
Известными представителями биологически активных ДАЭ являются природное соединение комбретастанин А-4 (**СА-4**) и его аналоги, обладающие ярко выраженной антипролиферативной активностью



[201][108][202][203]. На основе **СА-4** была разработана серия фотопереклюателей ряда азобензолов и семи-индигоидов, которые показали переключение противораковой активности с помощью света [204][205]. В то же время, неизвестны аналоги СА-4, вступающие в необратимые фотохимические превращения с изменением биологической активности.

В настоящей работе была синтезирована серия ранее неизвестных аналогов **СА-4** с фуран-2(5*H*)-оновым этеновым мостиком, ДАЭ **79**, вступающих в фотоперегруппировку (Схема 43). Исходным соединением для синтеза **79** была коммерчески доступная 2-(3,4,5-триметоксифенил)уксусная кислота, которая обеспечивала введение в структуру ДАЭ фармакофорный 3,4,5-триметоксифенильный фрагмент. В качестве раскрывающихся циклов были введены остатки оксазола, имидазола, пиррола и тиофена. Выходы составили 42-68%. Все полученные ДАЭ вступали в эффективную фотоперегруппировку в оптимизированных условиях (зависящих от природы раскрывающегося гетероцикла) с образованием производных нафталина **80** с выходами 70-95%.

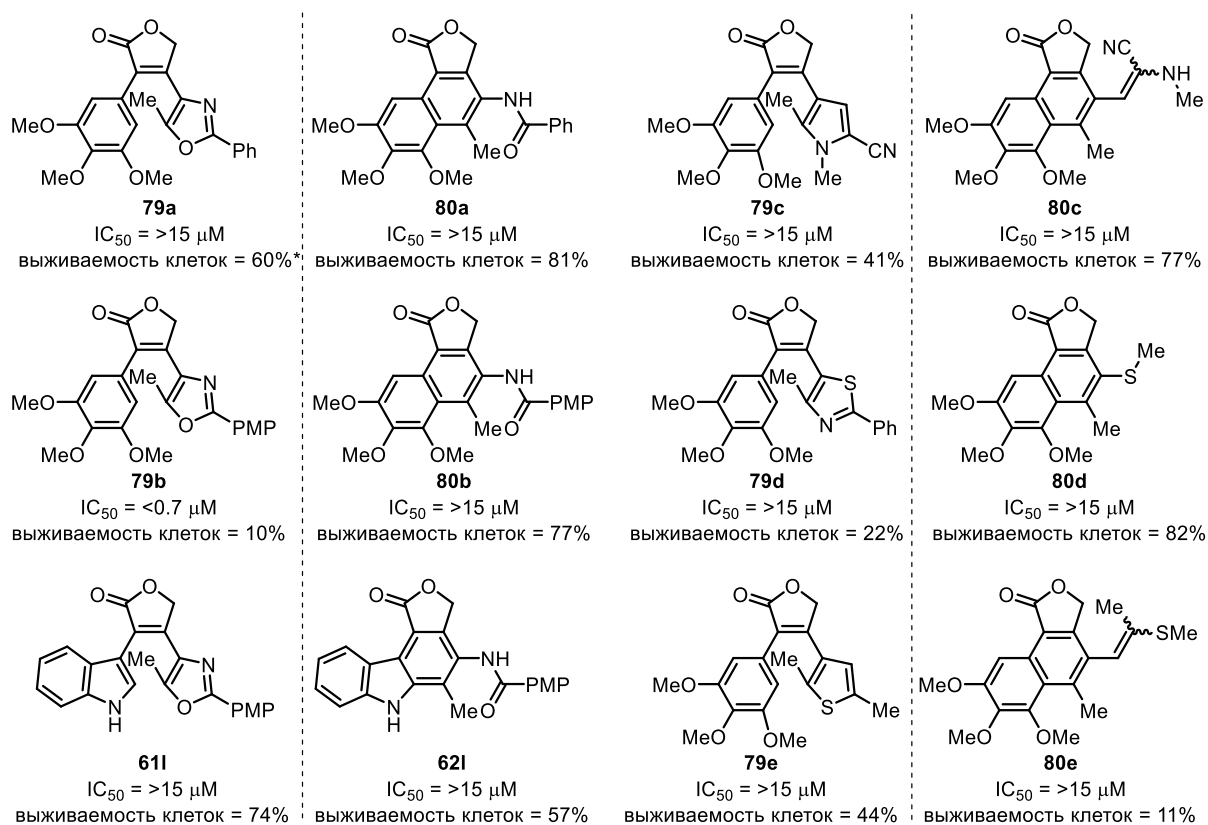
Схема 43. Синтез аналогов СА-4.



¹¹ Биологическая активность была изучена в отделе экспериментальной биологии опухолей НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина (зав. лаб. к.б.н. А.М. Щербаков).

Антипролиферативная активность ДАЭ **79** и их аналога **611** на основе индола, связанная с ингибированием полимеризации тубулина и подавлением образования микротрубочек (цитоскелета) патологических быстроразвивающихся клеток, была оценена для клеточной линии эпидермоидной карциномы человека А-431¹². Лучшую активность показал ДАЭ **79b** с величиной концентрации полумаксимального ингибирования IC₅₀ менее чем 0.7 μM (Рисунок 27). Эта величина оказалась меньше, чем для цисплатина (IC₅₀ = 6.3 μM). Выживаемость клеток в эксперименте с концентрацией ДАЭ *c* = 15 μM составила 10%. Остальные ДАЭ показали величину IC₅₀ большую, чем 15 μM. Наличие метокси-группы имеет большое значение для активности: соединение **79a** без метокси-группы показало IC₅₀ > 15 μM и выживаемость клеток 60%.

Рисунок 27. Биологическая активность ДАЭ и продуктов фотоперегруппировки в отношении клеточной линии эпидермоидной карциномы человека А-431.



* Выживаемость клеток при концентрации 15 μM

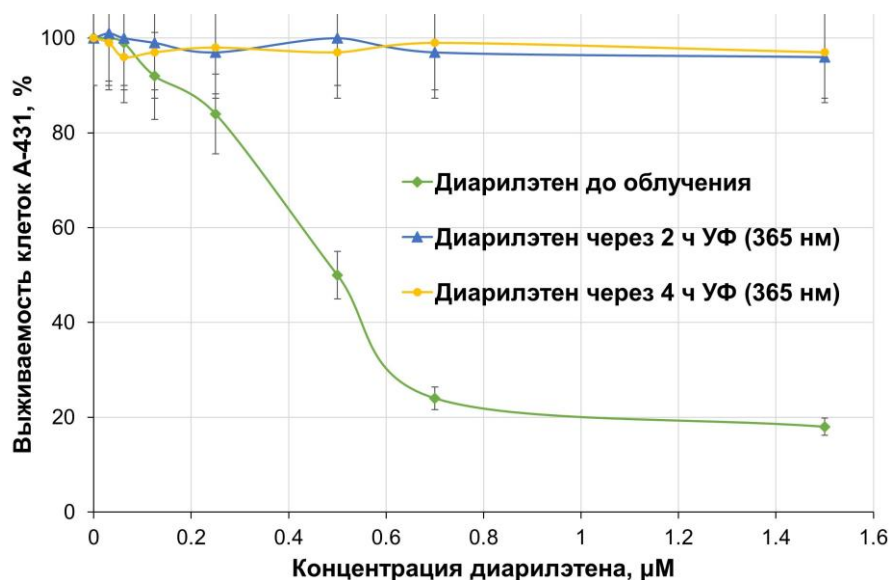
Фотоперегруппировка ДАЭ **79** ведет к уменьшению антипролиферативной активности. Например, в случае **79b** превращение в **80b** ведет к увеличению IC₅₀ до величины > 15 μM, а выживаемость клеток в эксперименте с концентрацией 15 μM

¹² Методика измерения антипролиферативной активности доступна по ссылке: https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.orglett.9b03780/suppl_file/ol9b03780_si_001.pdf

увеличилась с 10 до 77%. Аналогичные результаты были получены для ДАЭ **79a,c,d** и **611**. Исключением оказалось соединение **79e** на основе тиофена. В этом случае фотоперегруппировка привела к уменьшению выживаемости клеток с 44% до 11%.

Для ДАЭ **79b** был проведен дополнительный эксперимент по определению динамической активности на субмикромольном уровне концентраций (Рисунок 28). В исходной форме увеличение концентрации до 0.7 μM приводит к уменьшению выживаемости клеток А-431 до 20% (72-часовой рост клеток в присутствии соединения). Дальнейшее повышение концентрации практически не сказывается на биологической активности ДАЭ. Предварительное облучение раствора **79b** УФ светом в течение 2 ч приводит к полному исчезновению биологической активности.

Рисунок 28. Зависимость активности ДАЭ **79b** от концентрации и времени облучения.

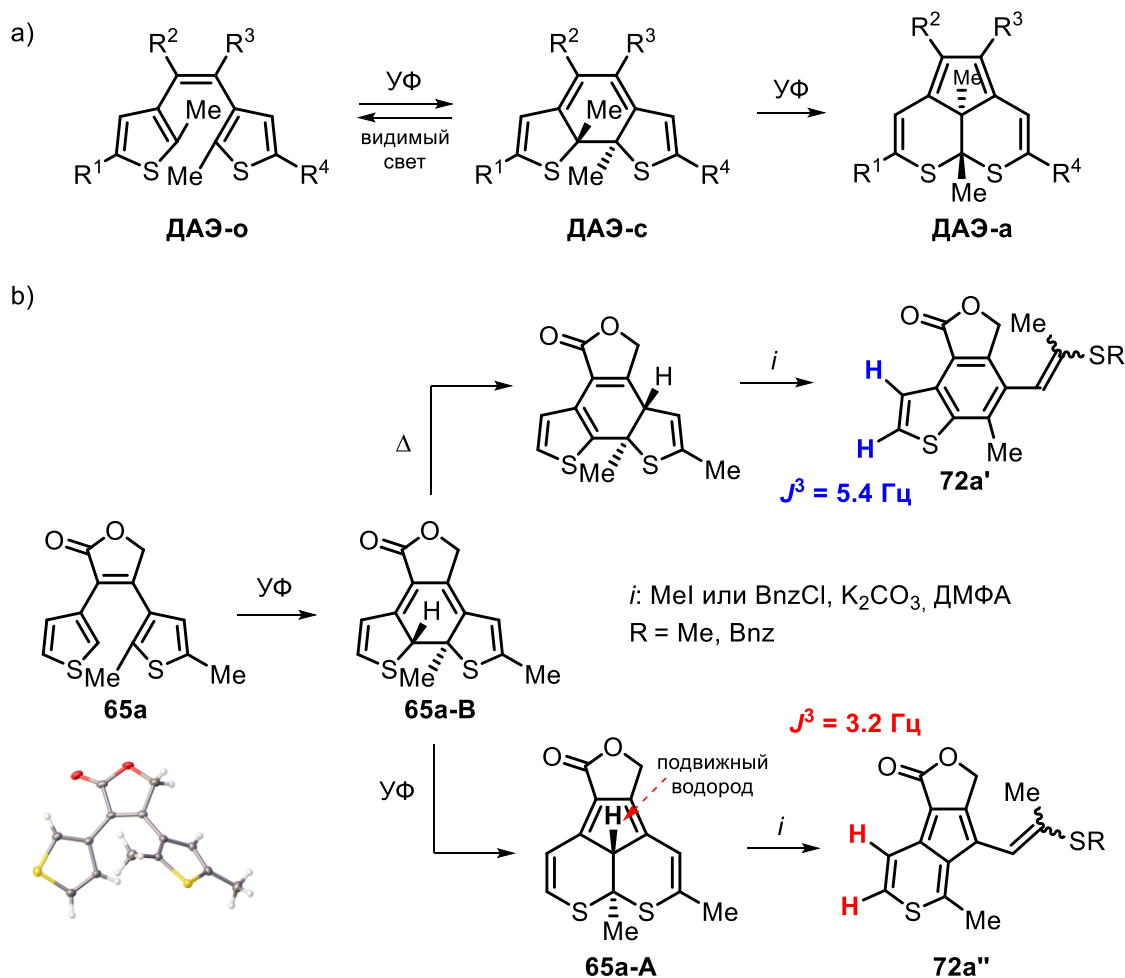


Полученные результаты интересны как для понимания светочувствительности аналогов комбретастина А-4, так и для разработки новых подходов в рамках фотофармакологии, связанных с направленной дезактивацией биологически активного соединения с помощью света.

III.3.4 О побочных фотореакциях ДАЭ

Облучение ДАЭ светом в некоторых случаях приводит к побочным превращениям, связанным с образованием более реакционноспособных (по сравнению с исходной формой) циклических изомеров. Интенсивные исследования фотопереключаемых ДАЭ в последние 20 лет привели к открытию ряда уникальных химических превращений, конкурирующих с обратимой циклизацией [112][206][207][208][209]. Для основной группы переключаемых ДАЭ, дитиенилэтенон, описана побочная 1,2-диотропная перегруппировка, в большинстве случаев отвечающая за потерю фотохромных свойств этих соединений [210][211][130]. Реакция представляет собой фотохимическую скелетную изомеризацию циклического изомера ДАЭ-с в трициклический продукт на основе 5,6-дитиааценафтена ДАЭ-а (Схема 44а), получивший название «аннелированного» изомера (“annulated isomer”). Соединения ДАЭ-а являются фото- и термически стабильными соединениями.

Схема 44



Одним из ДАЭ, синтезированных для бензоаннелирования гетероциклов, был дитиенилэтен **65a**, который благодаря своему строению мог не только образовывать бензотиофен, но и вступать в диотропную перегруппировку. Действительно, препаративный фотолиз **65a** в условиях *in situ* алкилирования (метилюдид/поташ/ДМФА) привел к образованию четырех продуктов (согласно спектроскопии ЯМР), которые не удалось разделить с помощью колоночной хроматографии. ЯМР спектроскопия DOSY и масс-спектрометрия высокого разрешения показали¹⁰, что все четыре продукта имеют одинаковую молекулярную массу. В случае фотореакций аналогов **65a**, ДАЭ **65b-d**, продуктами являлись соответствующие бензогетероциклы, выделенные в виде *E*-/*Z*-изомеров (Схема 40с). Вероятно, в случае **65a** двумя продуктами реакции являются *E*-/*Z*-изомеры **72a'** (Схема 44b). В качестве двух других продуктов были предложены соединения **72a''**. Продукты **72a'** и **72a''** имели одинаковый набор сигналов, отличающийся химическими сдвигами и КССВ между вицинальными протонами серусодержащих циклов. В случае **72a'** она составляла 5.4 Гц, тогда как в случае **72a''** – 3.2 Гц.

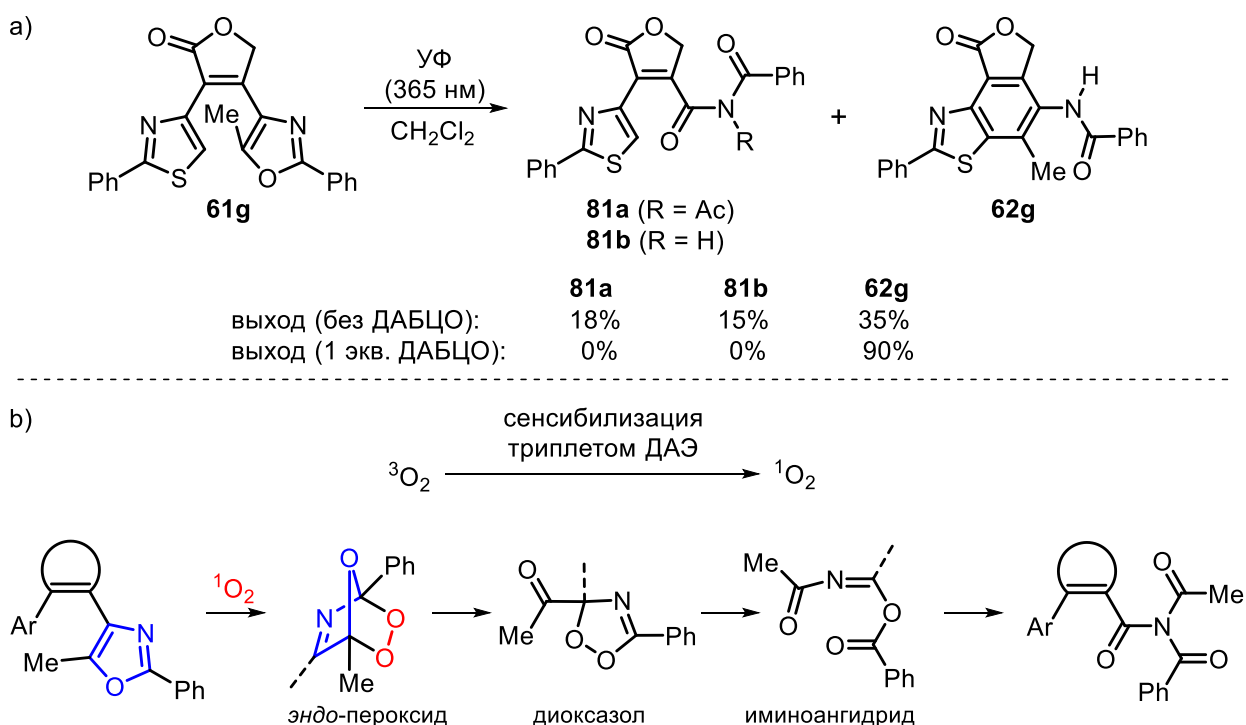
Механизм образования продуктов **72a''** представлен на Схеме 44b. Если бы фотореакция **65a** останавливалась на обычном продукте диотропной перегруппировки **65a-A**, последний был бы зафиксирован с помощью ЯМР спектроскопии. Его отсутствие заставляет предположить, что он вступает в дальнейшие превращения, вероятно, из-за наличия подвижного атома водорода в центре молекулы и возможности разрыва связи C-S. Движущей силой процесса, вероятно, является образование ароматичной системы циклопента[с]тиопирана в **72a''**, характеризуемой 10 π-электронами [212].

Другие побочные реакции, обнаруженные при изучении фотоперегруппировки ДАЭ, были связаны с различными окислительными процессами. Как было указано выше (Схема 38, раздел III.3.2), облучение ДАЭ **61g-k** заместителями на основе тиазола, изоксазола, имидазо[1,2-*a*]пиридина и α-замещенного пиридина в обычных условиях приводило к сложной смеси продуктов. Этот результат связан с образованием реакционноспособных триплетных частиц и синглетного кислорода в процессе фотолиза.

После фотореакции **61g** в CH₂Cl₂ в присутствии кислорода воздуха наряду с ожидаемым продуктом бензоаннелирования, бензотиазолом **62g**, были выделены производные диацил- и триациламинов **81a** и **81b**, образовавшиеся в результате

формального присоединения двух атомов кислорода к оксазольному остатку (Схема 45а). Согласно литературным данным [213][214], такие продукты образуются в результате [4+2]-циклоприсоединения синглетного кислорода к оксазолу с последующей перегруппировкой. Первичные аддукты, представляющие собой *эндо*-пероксиды, претерпевают ряд трансформаций (Схема 45б), в результате которых образуются производные триамина [215]. Реакционноспособный синглетный кислород образуется в результате взаимодействия триплетного возбужденного состояния ДАЭ, которое было детектировано для **6а** (см. раздел III.3.5), с триплетной формой кислорода.

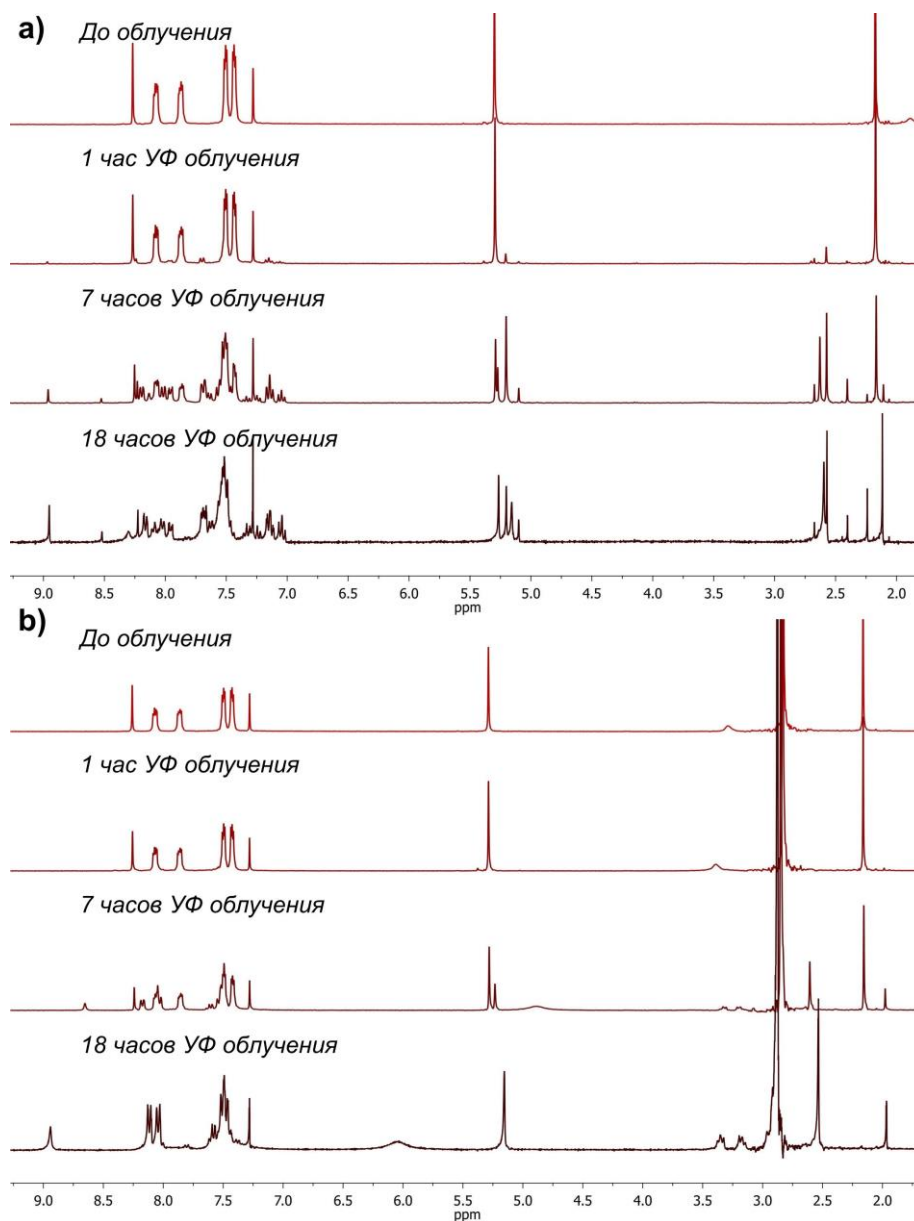
Схема 45



Продукты **81** не образовывались при проведении фотолиза в инертных условиях. Избежать их образования в присутствии кислорода воздуха возможно при проведении фотолиза в присутствии аминов, которые способны гасить возбужденное триплетное состояние красителя (в нашем случае это ДАЭ) [216]. В частности, для этой цели используется ДАБЦО [217]. Действительно, препаративная фотореакция **61g** в присутствии 1 эквивалента этого третичного амина привела к целевому продукту **62g** с выходом 90%. Переключение реакционного пути фотолиза ДАЭ **61g** было подтверждено с помощью ЯМР мониторингов. Фотореакция в обычных условиях приводила к образованию смеси продуктов (вероятно, **62g**, **81a** и **81c**), что хорошо видно по синглетам метиленовой группы в области 5.1-5.4 м.д. (Рисунок 29а).

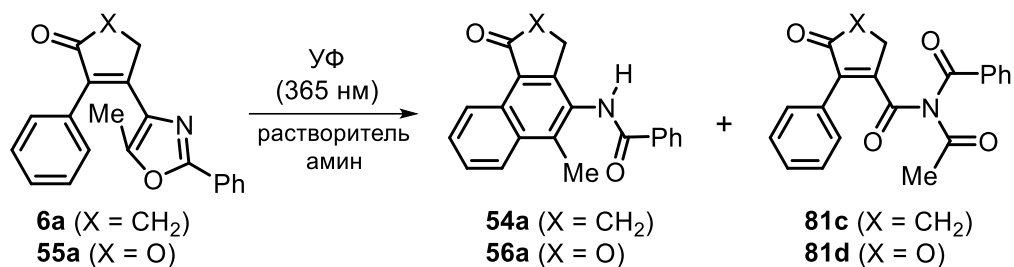
Облучение в присутствии 1 эквивалента ДАБЦО приводит к образованию единственного продукта (Рисунок 29b). Добавка амина имеет ключевое значение для успешной фотоперегруппировки ДАЭ **61h-k** с другими азот-содержащими гетероциклами в присутствии кислорода воздуха (раздел III.3.2).

Рисунок 29. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции **61g** (CDCl_3 , $c = 0.04 \text{ M}$; 300 МГц) в отсутствии (A) и в присутствии 1 экв. ДАБЦО (B).



Данный феномен был изучен на примере ДАЭ **6a** и **55a** (Схема 46). Предварительные результаты показали (раздел III.3.1), что при облучении в дихлорметане эти ДАЭ изомеризуются в производные нафталина **54a** и **56a** с выходами 80% и 90%, соответственно. Анализ реакционных смесей показал, что несмотря на высокие выходы, в данных фотореакциях образуются незначительные количества побочных триаминаминов **81c** и **81d**.

Схема 46



Таким образом встал вопрос о поиске условия фотолиза, в которых побочные триаминами не будут образовываться. С этой целью был протестирован ряд растворителей (Таблица 7). Оптимальным растворителем для проведения фотоперегруппировки оказался *N*-метилпирролидон. В этом случае образование триаминами и других побочных продуктов не наблюдалось. В случае производного фуранона **55a** высокие выходы нафталина **56a** (>90%) были зафиксированы также в ДМФА, дихлорметане, хлороформе и этаноле. В случае циклопентенонового ДАЭ **6a** выходы были ниже, при этом наибольшие значения (76-81%) были получены при использовании тех же растворителей, что и в случае **55a**. Для обоих протестированных ДАЭ наибольшие количество побочных триаминами были зафиксированы в ацетонитриле и ацетоне (до 31%). Фотолиз в присутствии известного сенсibilизатора образования синглетного кислорода, нафталина [218], повысил выход побочных продуктов в ацетоне до 30-37%.

Таблица 7. Эффект аминов на выходы фотопродуктов.

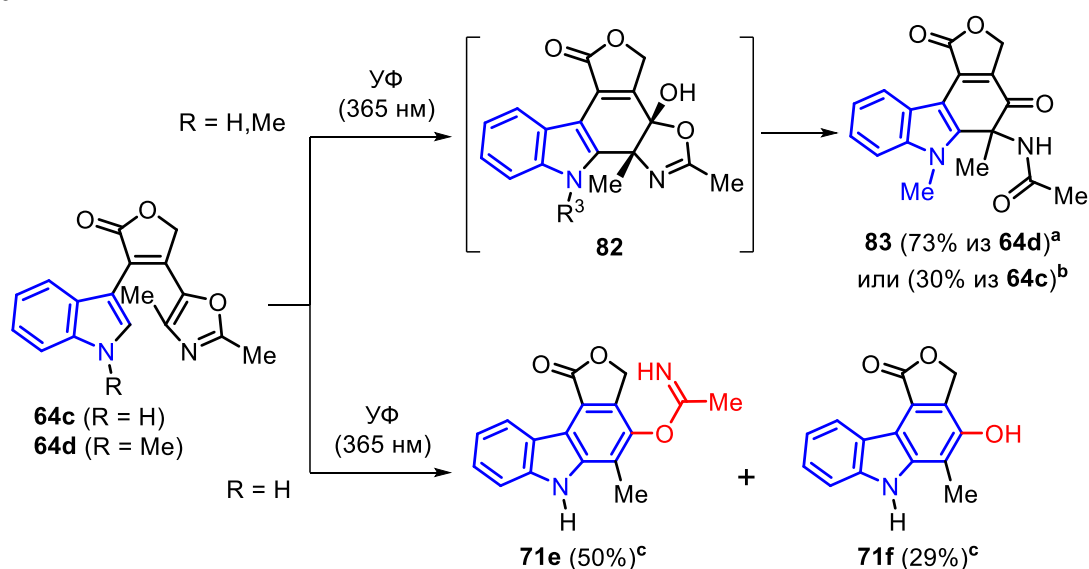
Растворитель	Выходы фотопродуктов ДАЭ 6a , % ^a			Выходы фотопродуктов ДАЭ 55a , % ^a		
	54a	81c	Прочие побочные продукты	56a	81d	Прочие побочные продукты
Ацетонитрил	56	31	13	87	12	<1
ДМФА	81	19	0	97	3	0
<i>N</i> -метилпирролидон	99	0	0	99	0	0
Дихлорметан	80	0	20	95	5	0
Хлороформ	76	10	14	93	7	0
Ацетон	72	15	13	86	13	<1
Ацетон (+ 1 экв. нафталина)	35	37	28	70	30	0
Этанол	65	9	26	96	3	<1
Толуол	55	25	20	75	8	17

^a Раствор 0.13 ммоль ДАЭ в 2 мл растворителя облучали УФ светом (365 нм, 2 × 8 Вт) до завершения реакции. После стандартной обработки реакцию смесь анализировали с помощью спектроскопии ЯМР.

Эффект нафталина может быть полностью нивелирован при использовании в качестве добавок как известного гасителя триплетов ДАБЦО [217], так и ранее не использовавшегося для этих целей имидазола. Последний приводит к полному подавлению образования триацетиламинов при фотолизе в ацетоне в присутствии нафталина даже при использовании в количестве 0.1 экв.

Другой пример окисления ДАЭ был обнаружен для 5-замещенных производных оксазола **64c,d** (Схема 47). Облучение в CH_2Cl_2 или в условиях *in situ* алкилирования приводило к неожиданному продукту **83** с выходом до 73%. Строение **83** было доказано с помощью полного соотнесения сигналов ЯМР, выполненного с помощью двумерных методик.¹³ Последний, вероятно, образуется в результате фотоциклизации с последующим окислением до **82** и раскрытием гетероцикла с разрывом С-О связи. Ранее, Wegner с соавторами сообщали об образовании родственного **82** продукта, образовывавшегося в результате фотолиза ДАЭ на основе бензофурана [92]. Данный побочный процесс был полностью подавлен при фотолизе в присутствии 3 экв. ДАБЦО в ДМФА, что говорит о триплетной природе ключевого интермедиата этой реакции. В результате были выделены карбазолы **71e,f** с общим выходом 79%. Продукт **71f** образовывался в результате частичного гидролиза фрагмента оксоимидата в **71e**.

Схема 47



Условия: ^a CH_2Cl_2 . ^b CH_3I , K_2CO_3 , ДМФА. ^c ДАБЦО (3 экв), ДМФА.

¹³ Подробности доступны на стр. S90 по ссылке:

<https://www.rsc.org/suppdata/c9/ob/c9ob00690g/c9ob00690g1.pdf>

Еще одним направлением нежелательной деструкции стал процесс фотоциклизации / формального отщепления метана. Облучение **69e** в CH_2Cl_2 привело преимущественно к соединению **84** (Схема 48), что следовало из результатов ЯМР мониторинга (Рисунок 30). Характерным сигналом **84** является дуплет ароматического протона около 9.0 м.д., слабopольный сдвиг которого обусловлен жесткой структурой молекулы и магнитной анизотропией карбонильной группы. У минорного продукта данной реакции, карбазола **76e** (соотношение **84** / **76e** 3:1), аналогичный сигнал был обнаружен при 8.7 м.д. В препаративной реакции в дихлорметане выход **84** составил 52%. Продукт **84** является результатом формального отщепления метана из первичного фотоиндуцированного интермедиата. Похожие процессы были неоднократно описаны для светочувствительных ДАЭ разных классов [17][219], однако не были предложены способы избежать этого процесса.

Схема 48

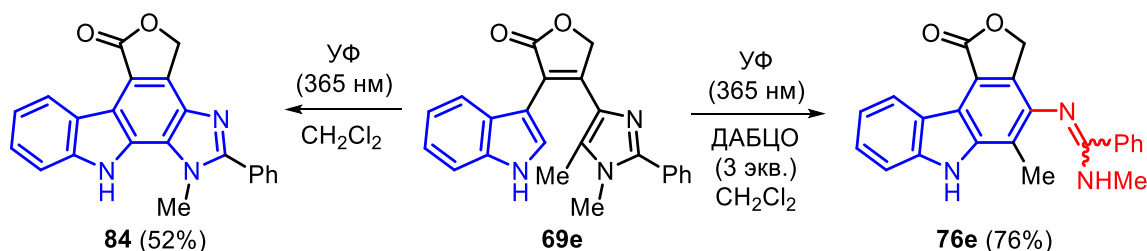
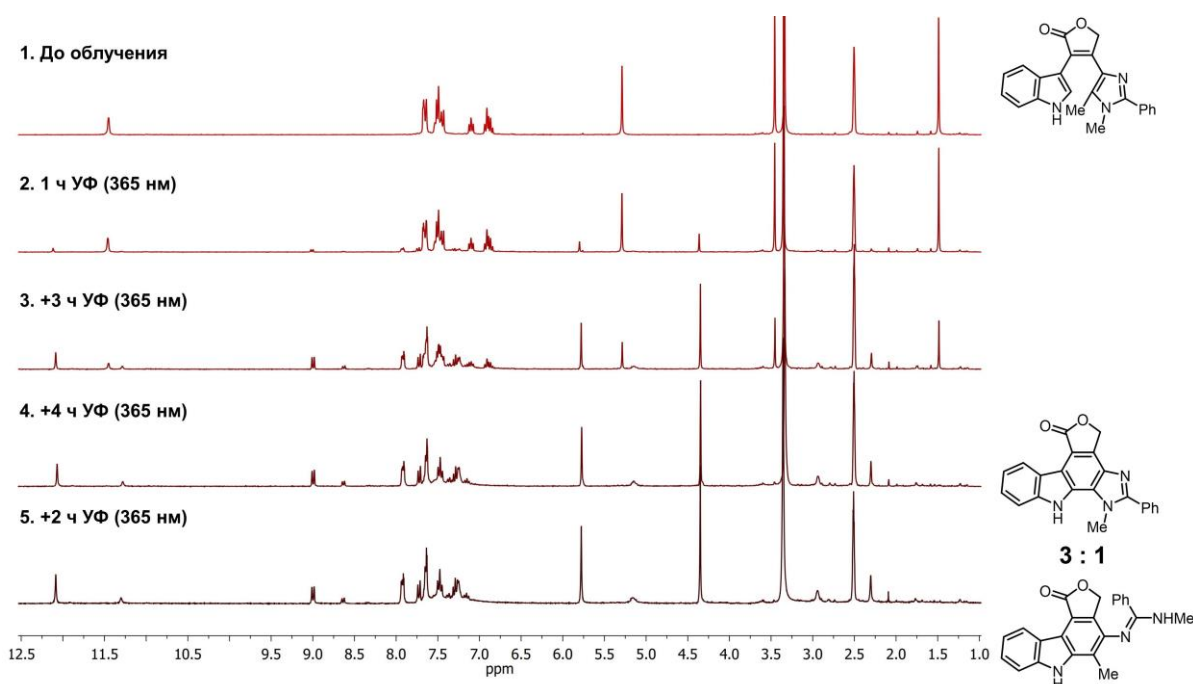
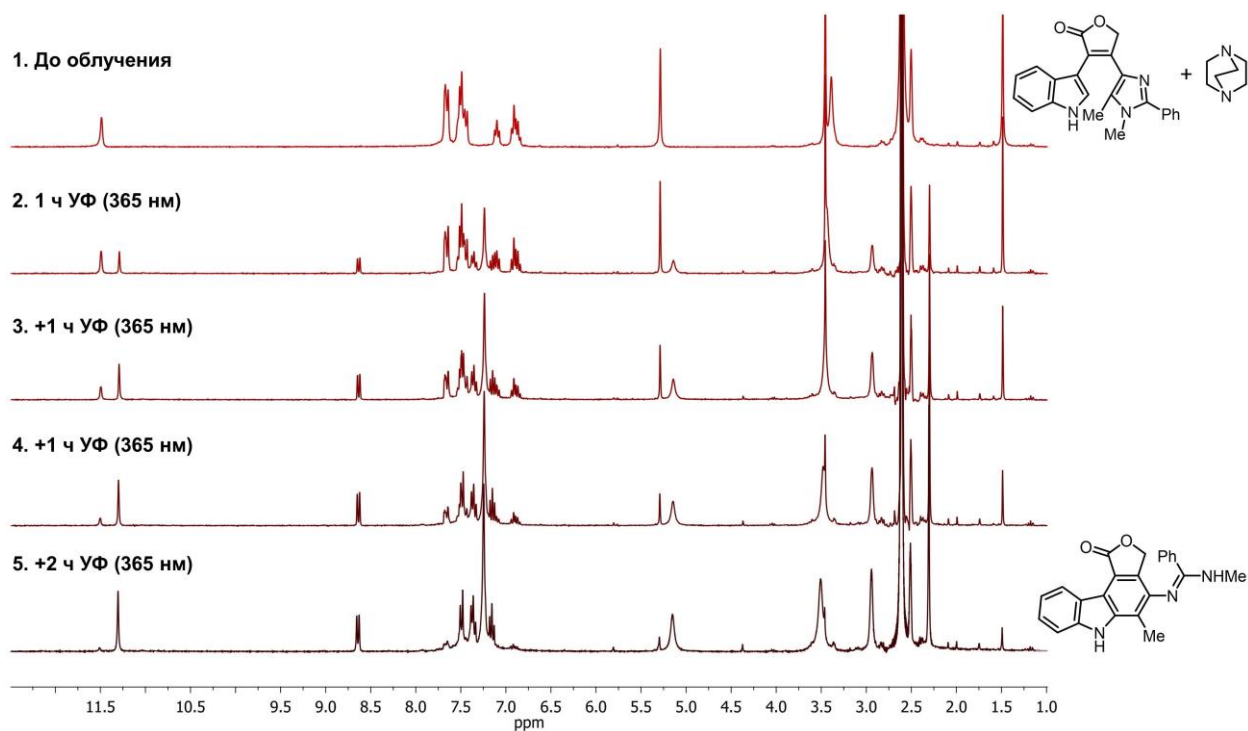


Рисунок 30. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции **69e** до и после облучения УФ светом (365 нм, 2×8 Вт) в ДМСО ($c = 0.05$ М).



Фотолиз **69e** в присутствии 3 экв. ДАБЦО в дихлорметане позволил изменить путь реакции в пользу фотоперегруппировки, и соответствующий карбазол **76e** был выделен с выходом 76%. Роль амина в данном случае, вероятно, также сводится к дезактивации возбужденного триплетного состояния молекулы ДАЭ. Согласно данным ЯМР мониторинга (Рисунок 31), при фотолизе в присутствии амина побочный продукт **84** не наблюдался.

Рисунок 31. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции **69e** до и после облучения УФ светом (365 нм, 2×8 Вт) в ДМСО ($c = 0.05$ М) в присутствии ДАБЦО (1 экв.).

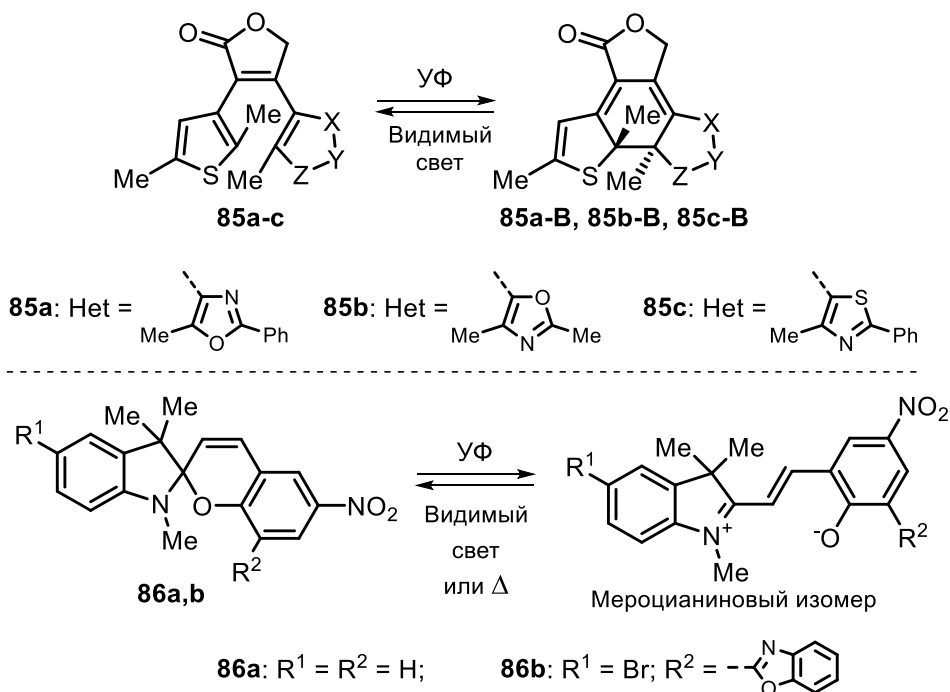


Таким образом, было продемонстрировано, что добавление аминов в реакционную массу позволяет избежать ряда нежелательных побочных фотореакций ДАЭ, связанных с образованием реакционноспособных триплетных частиц и синглетного кислорода. Кроме синтетической фотохимии, этот эффект может быть использован для улучшения светоустойчивости фотохромных соединений, которые часто облучают в кислородсодержащих растворах. Применение ДАБЦО в этих целях было описано ранее [220], однако в литературе отсутствуют примеры использования имидазола для улучшения стабильности фотопереклюателей.

Эффект имидазола как добавки для увеличения фотоустойчивости был изучен на примере ранее неизвестных фотопереклюаемых ДАЭ **85a-c** и

спиропиранов **86a,b** (Схема 49).¹⁴ Фотохромизм спиропиранов обусловлен обратимой рециклизацией пиранового цикла с образованием глубоко окрашенных термически обратимых мероцианиновых изомеров [221][222].

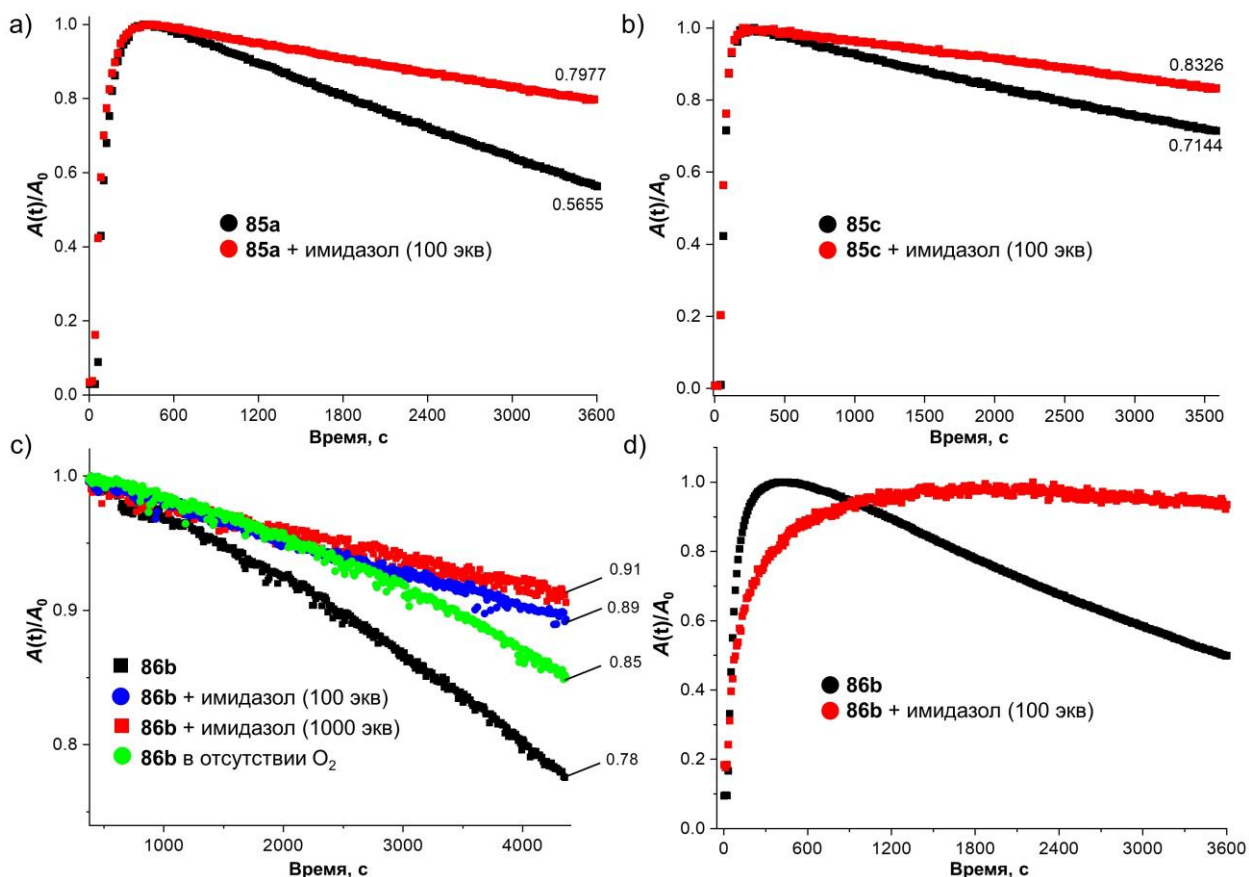
Схема 49



Эксперименты по фотостойкости ДАЭ **85** и спиропиранов **86** проводились при непрерывном облучении УФ светом (365 нм) с регистрацией оптической плотности на максимуме поглощения фотоиндуцированных изомеров. В идеальном случае эта величина должна достигать максимума и оставаться неизменной при дальнейшем облучении, однако в реальности эта величина постепенно уменьшается из-за побочных фотохимических процессов. В эксперименте по фотолизу ДАЭ **85a** с оксазольным заместителем через 1 час облучения в ацетонитриле наблюдалось значительное падение оптической плотности почти наполовину (Рисунок 32a). Добавление 100 экв. имидазола в раствор способствовало улучшению устойчивости и повышению величины $A(t)/A_0$ с 0.57 до 0.80 после 1 ч фотолиза. Аналогичный результат был получен для ДАЭ **85c**, построенного на основе тиофенового и тиазольного заместителей (Рисунок 32b). В этом случае нормированная потическая плотность увеличивалась с 0.71 до 0.83 после 1 ч облучения.

¹⁴ Совместно с группой д.х.н. А.В. Метелицы (ЮФУ).

Рисунок 32. Зависимость нормированной ($A(t)/A_0$) оптической плотности на максимуме поглощения фотоизомеров ДАЭ **85a** (a), **85c** (b) и спиропирана **86b** (c,d) при УФ облучении (365 нм, $I = 7.4 \times 10^{-6} \text{ М}\cdot\text{с}^{-1}$) в зависимости от условий в ацетонитриле (a-c) и в полимерной пленке (d).



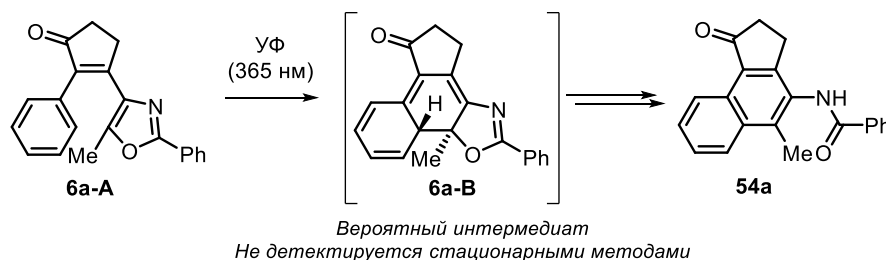
В случае спиропирана **86b** фотолиза в течение ≈ 1 ч приводит к падению нормированного поглощения до 0.78, тогда как добавление 100 экв. имидазола позволило достичь величины $A(t)/A_0$, равной 0.89 (Рисунок 32c). Добавление амина имеет приблизительно тот же эффект, что и проведение фотолиза в инертных условиях ($A(t)/A_0 = 0.85$). Увеличение количества имидазола до 1000 экв. приводит к дополнительному улучшению фотоустойчивости. В пленке полиметилметакрилата эффект имидазола оказался наиболее выраженным: при некотором уменьшении скорости фотоизомеризации **86b** деструкция не наблюдалась в течение 1 часа (Рисунок 32d). Можно заключить, что имидазол является перспективным реагентом для увеличения светоустойчивости органических соединений и материалов на их основе. Достоинством данного амина является доступность, дешевизна и экологичность.

III.3.5 Механизм фотоперегруппировки

Для установления механизма фотоперегруппировки ДАЭ в производные нафталина и бензоаннелированных гетероциклов было проведено комплексное исследование с использованием электронной спектроскопии, импульсного фотолиза и DFT расчетов.

Стационарный фотолиз **6a** показал количественное образование нафталина **54a** без признаков интермедиатов согласно данным электронной спектроскопии (Рисунок 22) и спектроскопии ЯМР (Рисунок 23). В частности, не зафиксировано образование первичного циклического изомера **6a-B** (Схема 50), который, вследствие системы сопряженных π -связей, должен обладать максимумом поглощения в видимой области спектра. Для поиска короткоживущих интермедиатов фотоперегруппировки проведено исследование ДАЭ **6a** с помощью метода флэш-фотолиза с использованием импульсов с длиной волны $\lambda = 266$ нм и продолжительностью $\tau = 5$ нс.¹⁵

Схема 50

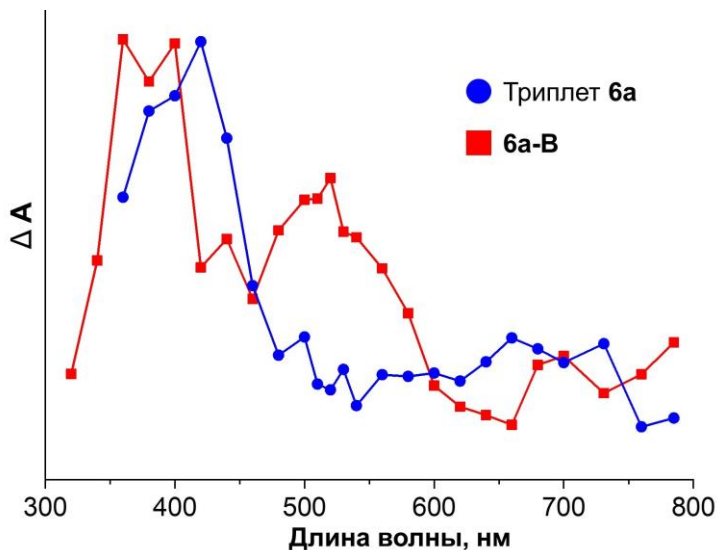


Фотолиз раствора **6a** в ацетонитриле в присутствии кислорода позволил зарегистрировать два короткоживущих интермедиата. Первый из них имел максимум поглощения около 420 нм (Рисунок 33) и его время жизни зависело от концентрации растворенного кислорода (в насыщенном воздухом растворе эта величина составила $\tau = 1$ мкс). Это позволило предположить, что данной частицей является возбужденное триплетное состояние исходного ДАЭ [223]. Образование этой формы ДАЭ в ходе фотолиза отвечает за ряд побочных процессов, конкурирующих с процессом фотоперегруппировки (раздел III.3.4). В частности, взаимодействие этих частиц с триплетным кислородом приводит к реакционноспособному синглетному кислороду (1O_2), который способен вызывать деструкцию молекул ДАЭ (раздел III.3.4). Как было показано выше, триплетная форма

¹⁵ Совместно с группой д.ф.-м.н. Е.М. Глебова (ИХКиГ СО РАН).

ДАЭ может быть эффективно деактивирована добавлением в реакцию аминов типа ДАБЦО и имидазола.

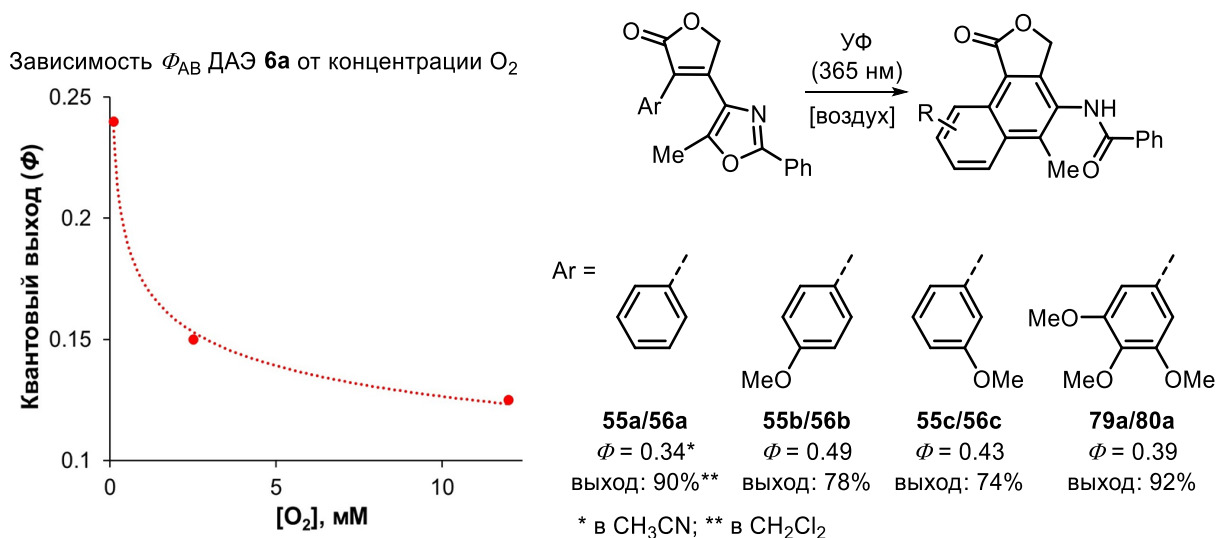
Рисунок 33. Спектры поглощения короткоживущих интермедиатов, зарегистрированных при флэш-фотолизе **6a**.



Наблюдаемое при стационарном фотолизе превращение **6a** и его аналогов сразу в конечные продукты (изобестическая точки на Рисунке 22) позволило измерить квантовый выход фотохимической стадии перегруппировки (Схема 51). Для ДАЭ **6a** эта величина зависела от концентрации кислорода и составила около 0.13 в насыщенном кислородом растворе, 0.15 в растворе, насыщенном воздухом, и 0.24 в инертных условиях. Увеличение квантового выхода при уменьшении количества кислорода, который способен гасить триплетные возбужденные состояния, говорило о существовании триплетного канала фотоциклизации ДАЭ [224][225]. Таким образом, детектированный триплет ДАЭ **6a** может считаться интермедиатом фотоперегруппировки. Квантовый выход циклизации был также измерен для метокси-содержащих ДАЭ **55a-c, 79a**, для которых величины Φ составили 0.34-0.49 в насыщенных воздухом растворах.¹⁶ Эти величины в целом сравнимы с таковыми как для фотохромных ДАЭ циклопентенонового ряда (раздел III.2.2), так и для ДАЭ других классов [2]. Это является косвенным свидетельством термического характера трансформаций первичного фотоиндуцированного интермедиата.

¹⁶ Измерение квантовых выходов выполнено в группе д.х.н. А.В. Метелицы (ЮФУ).

Схема 51



Вторым зафиксированным интермедиатом в эксперименте по импульсному фотолизу стала частица с максимумом поглощения около 520 нм (Рисунок 33). Время жизни этой частицы лежало в миллисекундном диапазоне и не зависело от концентрации растворенного кислорода. Вероятно, данный интермедиат имел структуру циклического изомера ДАЭ **6a-B**. Одним из доступных методов моделирования спектров поглощения фотоизомеров ДАЭ является DFT моделирование¹⁷ на уровне теории TD-CAM-B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) с учетом сольватации растворителем в рамках модели поляризационного континуума (PCM) [128]. Расчет максимума поглощения **6a-B** с помощью данного метода показал величину 510 нм, что весьма близко к экспериментально наблюдаемой величине в 520 нм.

Термическое обесцвечивание интермедиата **6a-B** подчинялось биэкспоненциальному уравнению. Вероятной причиной этого является вовлечение **6a-B** в два химических процесса. Ключевыми факторами реакционной способности **6a-B** являются нарушенная ароматичность бензола и оксазола, а также подвижность атома водорода. Вероятно, отщепление/миграция последнего является ключевым актом фотоперегруппировки. Предложены для механизма этого процесса – [1,9]-сигматропный сдвиг атома водорода (Схема 52, путь 1) и процесс, связанный с гетеролитическим отщеплением атома водорода (спонтанным или под действием основания; путь 2). Движущей силой обоих процессов является восстановление ароматичности бензольного кольца. В органической фотохимии описано большое

¹⁷ Подробности квантово-химических расчетов доступны по ссылке:

https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.jpca.8b05212/suppl_file/jp8b05212_si_001.pdf

количество похожих примеров необратимой 6π-фотоциклизации с последующей миграцией атома водорода, в частности, для 2-винилбиариллов [226][227], *N*-виниланилинов и их аналогов [228][229], а также диарилэтенон [230][231].

Схема 52. Предложенный механизм фотоперегруппировки ДАЭ **6a**.

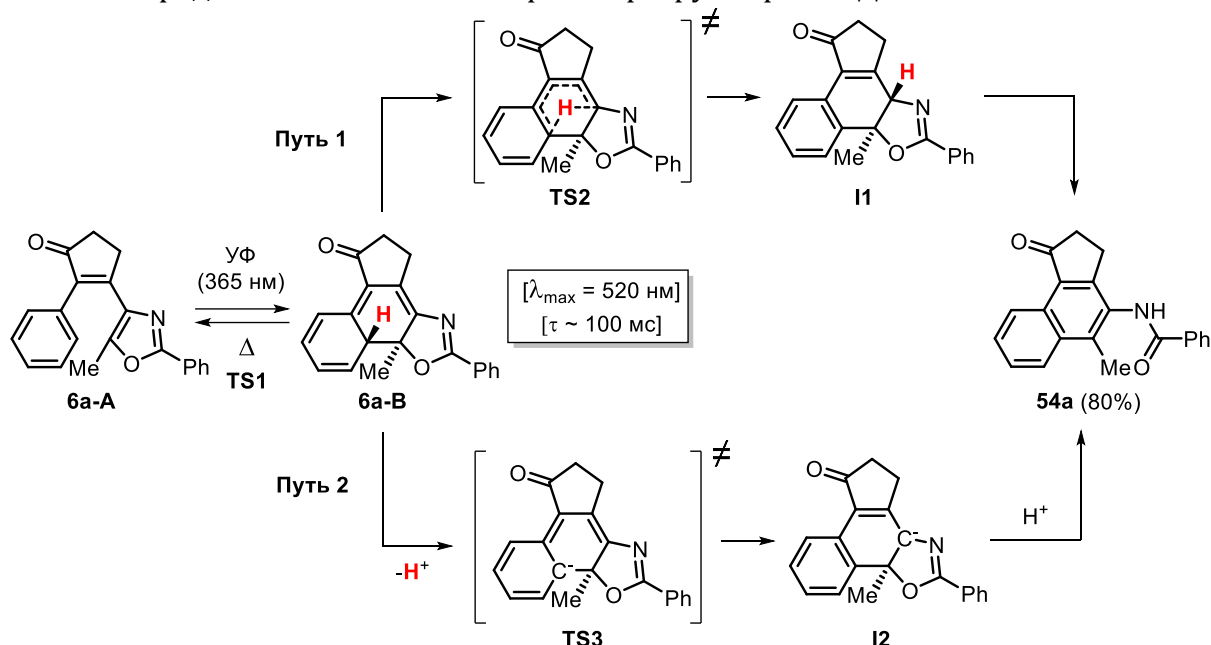
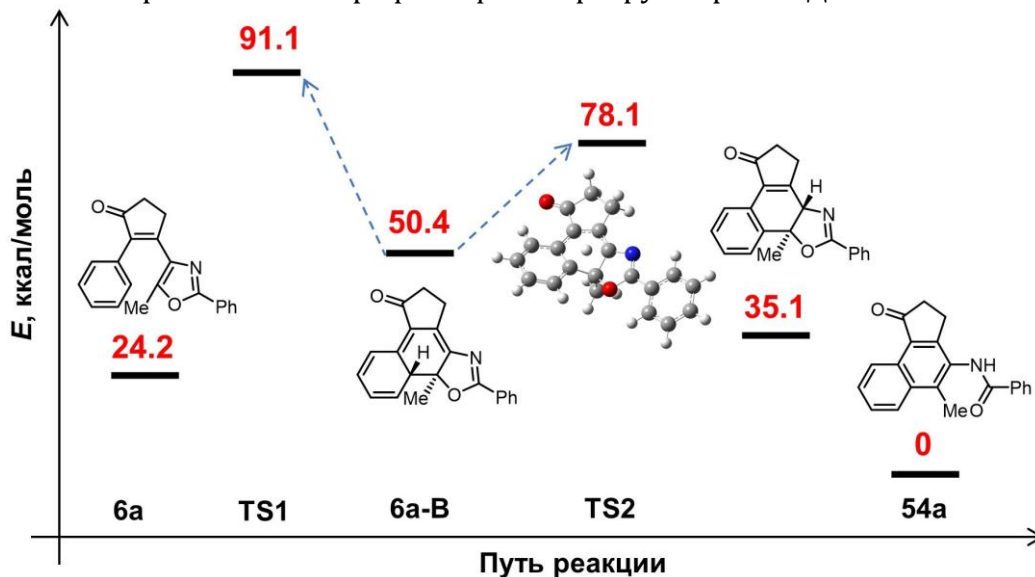


Рисунок 34. Энергетический профиль фотоперегруппировки ДАЭ **6a**.

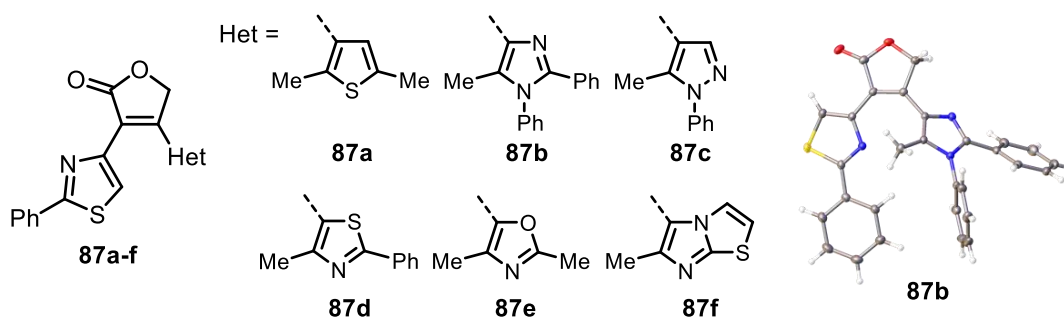


Движущей силой [1,9]-H сдвига из **6a-B** в **I1** является восстановление ароматической системы бензола. Расчет переходного состояния этой реакции **TS2** на уровне теории B3LYP/6-31G(d,p), использованным Алабугиным для родственных систем [227], позволил получить энергию активации, составившую 27.7 ккал/моль (Рисунок 34). Этот результат находится в хорошем соответствии с предыдущими результатами для [1,5]-H сдвига в 8a,10-дигидрофенантренах [227]. В то же время, энергия активации конкурирующего процесса термической рециклизации

интермедината **6a-B** в исходный ДАЭ **6a**, рассчитанная на уровне теории UB3LYP/6-31G(d) по методу Масунова [161], составила 40.7 ккал/моль. Таким образом, миграция водорода является более предпочтительным процессом для **6a-B**, чем рециклизация в исходный ДАЭ.

Предпочтительность миграции водорода по сравнению с термической рециклизацией, показанная выше с помощью DFT расчетов, была доказана экспериментально для серии соединений **87a-f**, аналогов ДАЭ **61g**, вступающего в фотоперегруппировку (Таблица 8).

Таблица 8. Спектрально-кинетические свойства ДАЭ **87**.



№	Растворитель	$\lambda_{\text{max}}(\text{B})$, нм	$t_{1/2}(\text{B})$, ч
87a	Толуол	540	7.10
	MeCN	525	0.30
87b	Толуол	555	2.60
	MeCN	557	0.92
87c	Толуол	560	0.85
	MeCN	557	0.27
87d	Толуол	-	-
	MeCN	-	-
87e	Толуол	458	7.70
	MeCN	463	0.29
87f	Толуол	-	-
	MeCN	-	-

$\lambda_{\text{B}}^{\text{max}}$ максимум поглощения фотоиндуцированной формы ДАЭ; $t_{1/2}(\text{B})$ период полупревращения окрашенного фотоизомера ДАЭ-В в темноте при комнатной температуре.

Индукцированные светом изомеры некоторых соединений данного ряда¹⁸ оказались более стабильными, чем в случае **6a**, благодаря более низкой ароматичности тиазола (по сравнению с бензолом) и пониженной электроотрицательности карбонильной группы фуранона (по сравнению с карбонилем циклопентенона). При стационарном фотолизе **87a-c,e** были зафиксированы фотоизомеры с максимумами 458-560 нм. Эти частицы оказались

¹⁸ Отсутствие окрашенных интермединатов для ДАЭ **87d,f**, вероятно, является следствием их низкой равновесной концентрации вследствие низких квантовых выходов фотоциклизации.

термически нестабильными и претерпевали быстрое обесцвечивание с периодом полупревращения 0.85-7.70 ч в толуоле и 0.27-0.92 ч в ацетонитриле.

Быстрое темновое обесцвечивание фотоизомеров **87** (в частности, **87b**, Схема 53) позволило провести эксперимент по последовательному облучению/термической релаксации с целью выяснения обратимости фотоциклизации (Рисунок 35).

Схема 53

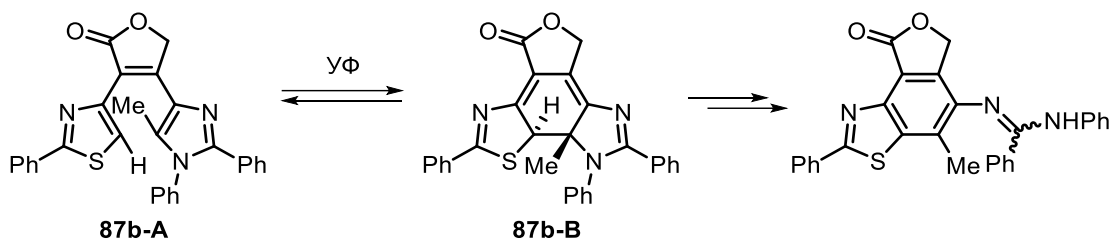
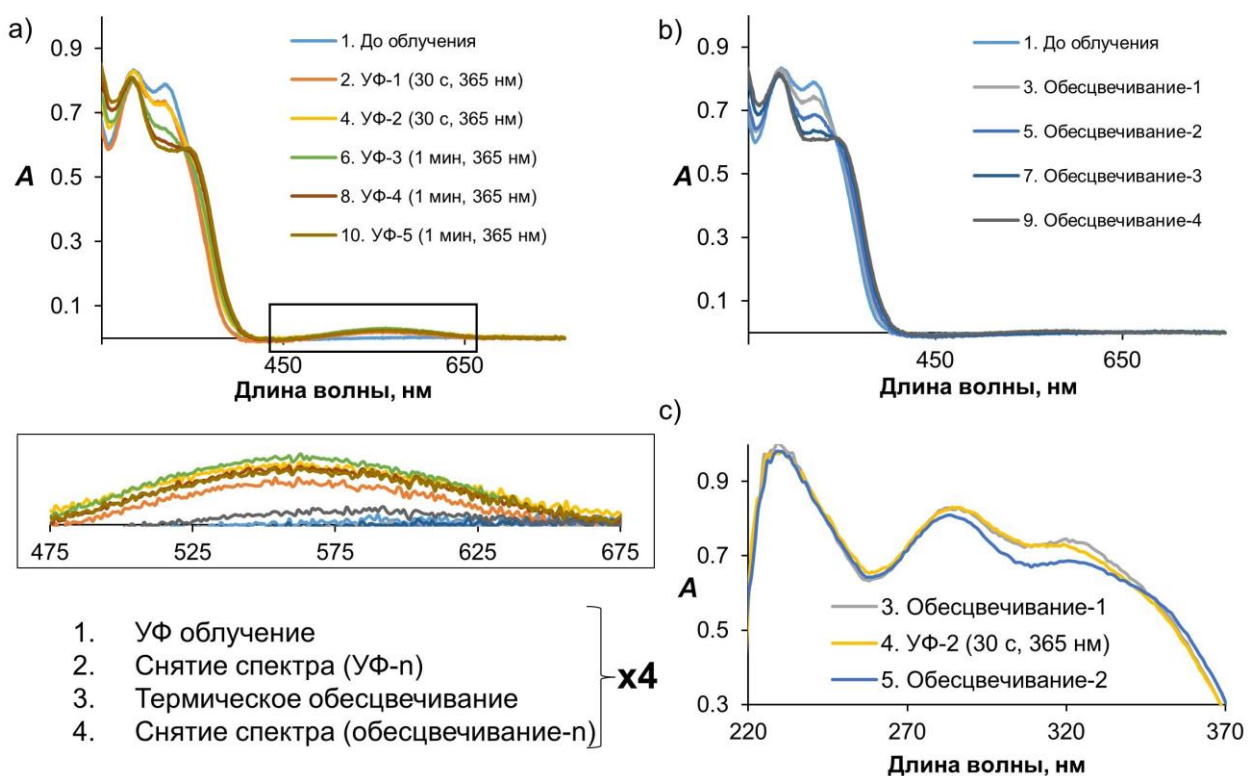


Рисунок 35. Эксперимент по последовательному облучению/термическому обесцвечиванию ДАЭ **87b** (MeCN, УФ 365 нм, $c = 4.05 \times 10^{-3}$ М).

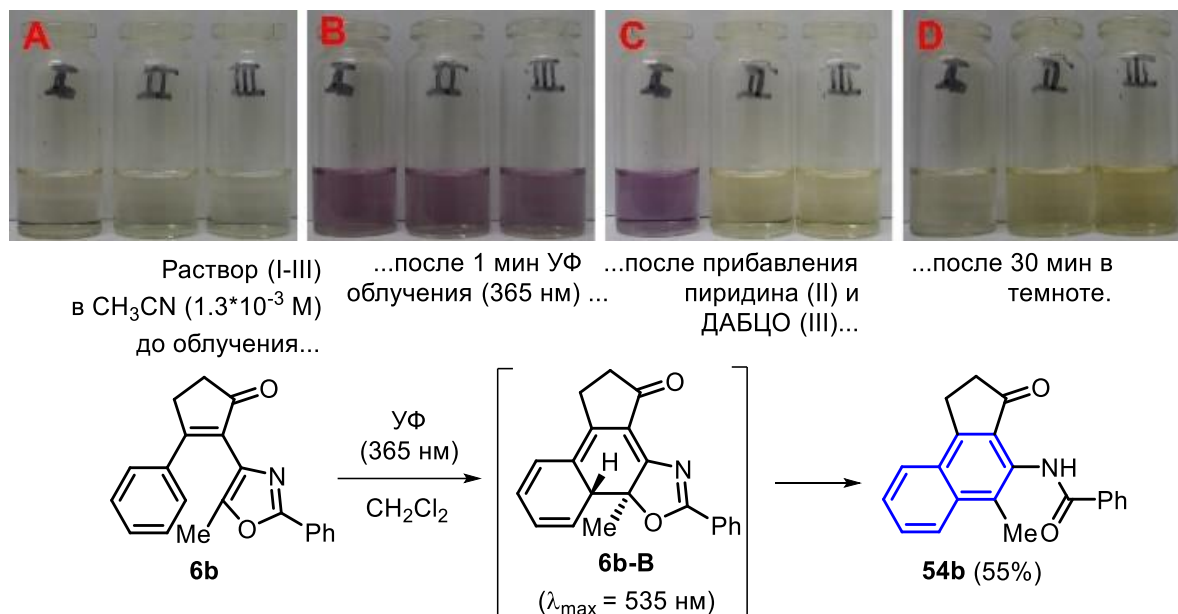


Раствор ДАЭ **87b** в ацетонитриле облучали УФ светом до образования заметного количества окрашенного изомера **87b-B** с максимумом поглощения 557 нм (Схема 51, Рисунок 35). После регистрации спектра (Рисунок 35а), полученный раствор оставляли в темноте до полного обесцвечивания (Рисунок 35б). Этот цикл повторяли 4 раза и анализировали изменение спектров, полученных после облучения и обесцвечивания (отдельно). В обоих случаях наблюдалось последовательное

изменение спектра, которое во втором случае (Рисунок 35b) сопровождалось четкой изобестической точкой, свидетельствующей об образовании одного термически стабильного продукта реакции. Данный эксперимент показал, что обесцвечивание первичных окрашенных интермедиатов перегруппировки не приводит к восстановлению исходной формы ДАЭ (что наблюдается для соединений с высокоароматическими заместителями [68][65]), но сопровождается дальнейшими структурными изменениями.

В качестве альтернативного механизма разрыва связи С-Н в первичном интермедиате фотоперегруппировки было предложено отщепление протона, спонтанное или под действием основания. Реакционный атом водорода в окрашенном интермедиате **6a-B** (Схема 50, путь 2) является довольно кислым из-за сопряжения с карбонильной группой. Отрыв протона в **6a-B** может приводить к аниону **I2** с восстановлением ароматичности одного бензола с последующей спонтанной ароматизацией в нафталин с раскрытием гетероцикла. Для проверки данной гипотезы был использован стабильный аналог **6a-B**, фотоизомер ДАЭ **6b** (Рисунок 36). В последнем случае реакционный атом водорода менее кислый, поскольку не находится под влиянием карбонила, что приводит к большей устойчивости **6b-B**. Последний детектировался с помощью электронной спектроскопии благодаря максимум поглощения около 535 нм (Рисунок 22). В обычных условиях этот интермедиат претерпевал термическое обесцвечивание за период времени около 30 мин. Добавление же такого основания как пиридин и ДАБЦО приводило к мгновенному обесцвечиванию **6b-B**, что объясняется отрывом протона основанием с последующей ароматизацией в нафталин. Таким образом, в механизме фотоперегруппировки нельзя исключать роли отрыва протона как ключевой стадии процесса.

Рисунок 36. Свойства ДАЭ **6b**.

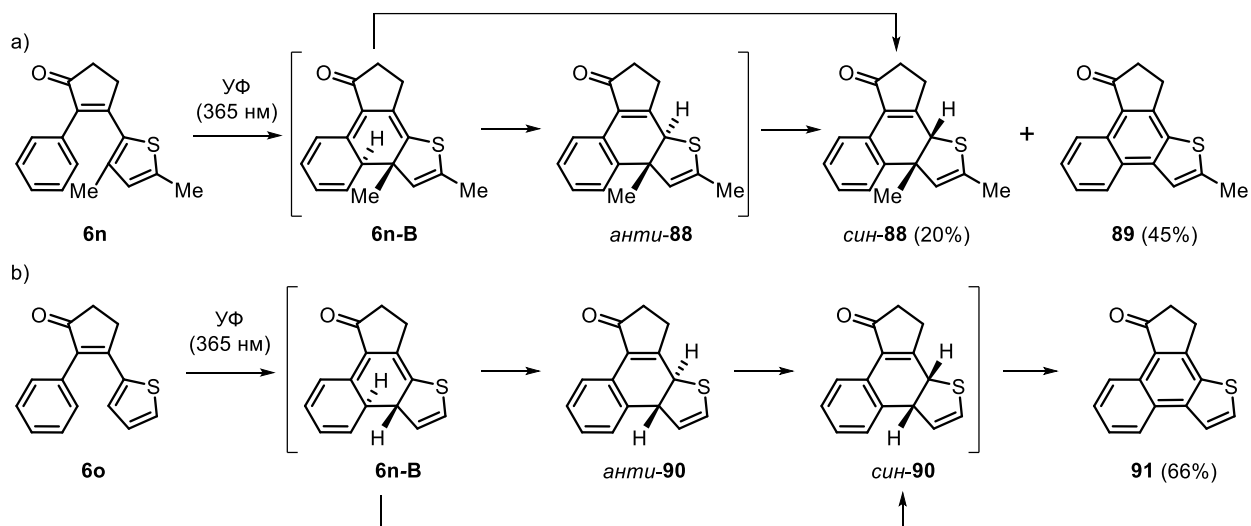


Прямое доказательство миграции водорода в процессе фотоперегруппировки было получено при фотолизе ДАЭ **6n** (Схема 54а). Предполагалось, что для этого ДАЭ раскрытие гетероциклического кольца через разрыв С-С связи будет затруднено. Действительно, в препаративной реакции **6n** были выделены два продукта, *син*-**88** и **89** (выходами 20 и 45%, соответственно), в которых скелет тиафена оставался неизменным. ЯМР мониторинг фотолиза подтвердил образование данных продуктов¹⁹. *Цис*-конфигурация метильной группы и водорода в *син*-**88** была доказана с применением ЯМР эксперимента NOESY¹⁹. Этот продукт образовывался в результате фотоциклизации с последующей миграцией атома водорода по механизму [1,9]-Н сдвига или отщеплением/присоединением протона. В случае первого механизма реакция должна была идти через интермедиат *анти*-**88**, поскольку сигматропный сдвиг возможно только в супраповерхностном варианте (реакция **6n-B** → *анти*-**88**). В последние годы о выделении аналогов *син*-**88** в реакциях Мэллори сообщалось другими научными группами [232][233]. Продукт **99** образовывался в результате формального отщепления метана в первичном продукте фотоциклизации или интермедиатах **88** (см. раздел III.3.4).

¹⁹ Подробности ЯМР экспериментов доступны по ссылке:

https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.joc.5b02237/suppl_file/jo5b02237_si_001.pdf

Схема 54



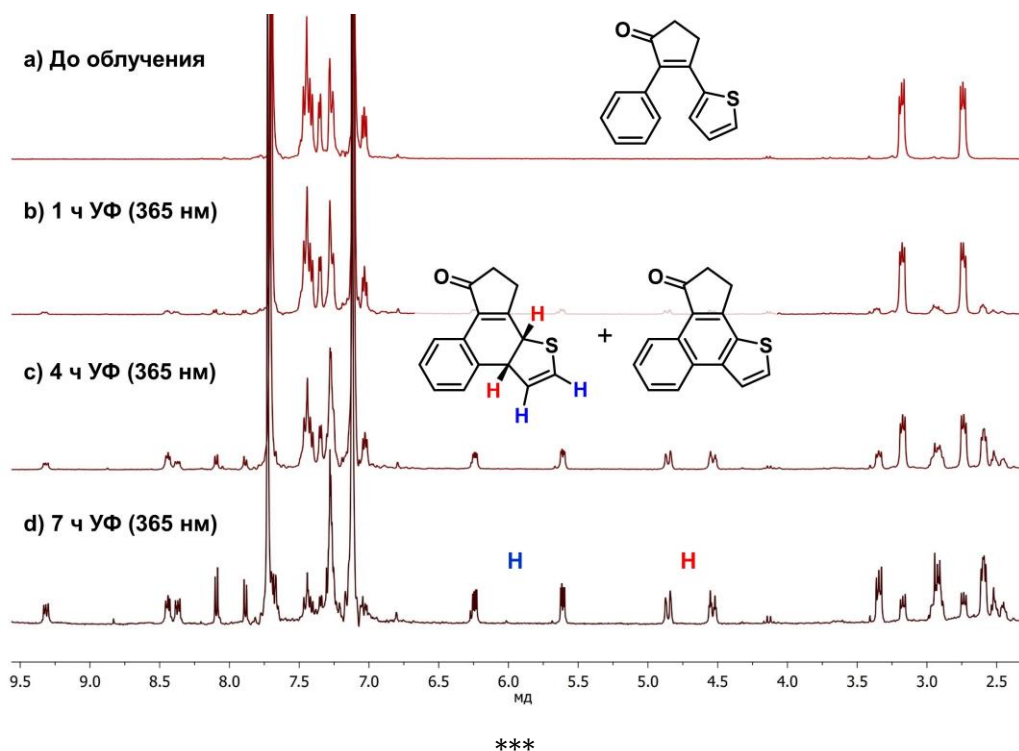
Представлялось интересным выяснить, играет ли миграция атома водорода значимую роль в механизме реакции Мэллори. В своем классическом обзоре Ф. Б. Мэллори указывал, что «...1,5-hydrogen shifts²⁰ are not important pathways in photocyclizations in which ring closure links two aromatic rings in the reactant» (ссылка [3], стр. 17). Это заключение основывалось на том, что, например, в случае фотоциклизации незамещенного стильбена такой продукт не фиксировался. Был исследован ближайший аналог **6n**, ДАЭ **6o**, не содержащий метильную группу при реакционном атоме углерода (Схема 54b). Наличие атомов водорода в таких положениях является необходимым условием для окислительной циклизации **6o** в аналог фенантрена **91**. ЯМР мониторинг показал количественное превращение без признаков интермедиатов, в препаративной реакции выход **91** составил 66%.

Классическим представлением о механизме реакции Мэллори является окисление первичного интермедиата (типа **6o-B**) кислородом или иодом с образованием конечного продукта, фенантрена или его аналога (типа **91**) [4]. Полученные в настоящей работе результаты, связанные с ролью триплетных частиц и синглетного кислорода в окислительных процессах ДАЭ (раздел III.3.4), позволили предположить, что фотолиз **6o** в присутствии аминов позволит детектировать интермедиаты реакции Мэллори. Действительно, при облучении этого ДАЭ в присутствии кислорода воздуха и имидазола наряду с **91** был зафиксирован интермедиат, отвечающий структуре *син-90*.

²⁰ Сигматропный сдвиг в ДАЭ типа стильбена или **6o** более правильно называть [1,9]-, а не [1,5]-сдвигом.

ЯМР мониторинг **60** в присутствии 3 эквивалентов имидазола и кислорода воздуха представлен на Рисунке 37. После 4 ч облучения в реакционной смеси обнаруживались два продукта: продукт реакции Мэллори **91** и интермедиат, содержащий характерные мультиплеты в области 4.0-6.5 м.д. Последний, вероятно, имеет структуру *син-90*. Последующее облучение приводило к накоплению **91** и исчезновению интермедиата *син-90*. Таким образом, нами зафиксирован интермедиат реакции Мэллори, образующийся в результате миграции водорода. Этот результат подтверждает результаты последних лет, полученные в разных научных коллективах, о роли миграции водорода в механизме реакции Мэллори [234] [235] [232][233][197][236].

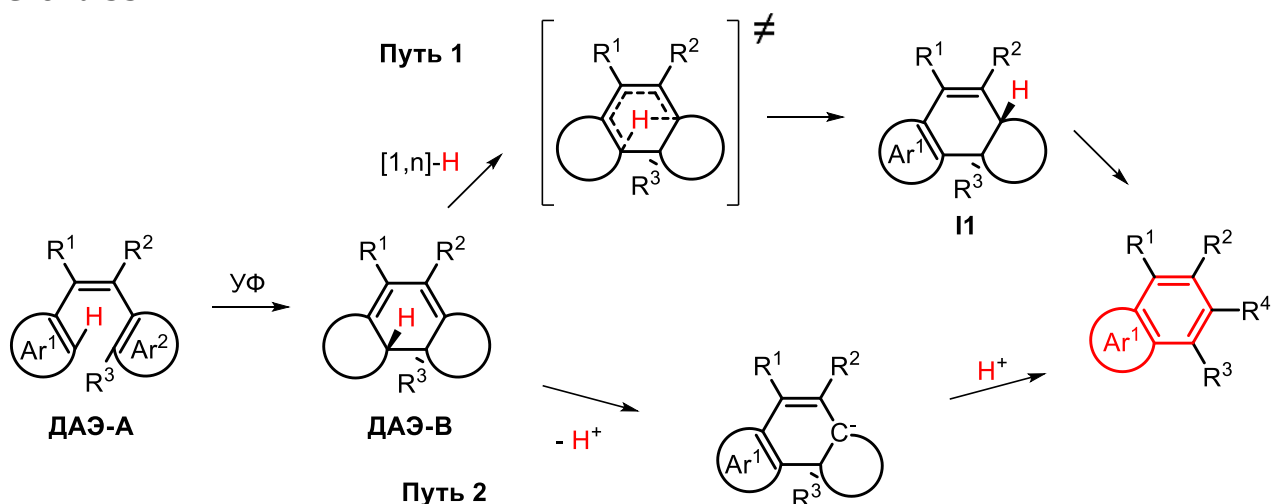
Рисунок 37. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции **60** в присутствии имидазола (3 экв.).



Результаты проведенных механистических исследований позволяют предложить следующий механизм фотоиндуцированной перегруппировки ДАЭ (Схема 55). Фотоциклизация приводит к циклическому изомеру ДАЭ-В. Возможность перегруппировки этого интермедиата в нафталин или бензоаннелированный гетероцикл обусловлена природой заместителей при реакционных атомах углерода. Одним из них является подвижный атом водорода, миграция которого энергетически выгодна из-за восстановления ароматичности одного цикла. Второй заместитель, R^3 , которым в данной работе чаще всего является метильная группа, делает невозможной полную ароматизацию ДАЭ-В в аналог фенантрена. Важным фактором

склонности атома водорода к миграции является восстановление ароматичности в цикле Ar¹. Возможны два механизма такой миграции: истинный сигматропный сдвиг и отрыв/присоединение протона. Оба пути приводят к восстановлению бπ-электронной системы Ar¹. На данный момент нельзя сказать, какой из двух механизмов является предпочтительным. Существуют свидетельства как в пользу сигматропного сдвига (выделение [232][233] или детектирование [91] интермедиатов типа **I1**), так и в пользу механизма через отрыв протона (обесцвечивание интермедиатов ДАЭ-В основаниями). Введение карбонильной группы в качестве заместителя R¹ приводит к увеличению кислотности протона, уменьшению времени жизни ДАЭ-В и повышению эффективности перегруппировки. Важным условием для фотоперегруппировки ДАЭ является возможности раскрытия после циклизации цикла Ar² вследствие разрыва связи C-гетероатом (N, O, S).

Схема 55



В процессе выполнения настоящего исследования был опубликован ряд работ, в которых были описаны родственные примеры фотоперегруппировки ДАЭ и их аналогов. Эти работы проводились в группах Coelho [237], Z. Zhang [238][239][240], Kawai [241], Necht [208][242], J. Zhang [243], Личицкого [244] и Дубоносова [245]. Можно констатировать, что исследования фотоперегруппировки ДАЭ с образованием замещенных нафталинов, бензоаннелированных циклов и их производных получили существенное развитие в последние годы. В этом контексте именно результаты настоящей работы позволяют утверждать, что фотоперегруппировка ДАЭ является новым общим фотохимическим превращением. Данное направление исследований было проанализировано диссертантом в двух обзорных работах в 2016 [6] и в 2020 [7] гг.

III.4 Функциональные переключатели на основе несимметричных ДАЭ

Фотопереклечение ДАЭ может быть использовано для реализации контроля широкого ряда свойств на молекулярном уровне, включая люминесцентные, магнитные, каталитические, комплексообразующие, электропроводящие, окислительно-восстановительные свойства, биологическую активность и многие другие. Для ДАЭ, переключение которых используется для изменения определенной функции, мы используем понятие *функциональный переключатель*. На основе разработанных в настоящей работе синтетических методов была получена серия функциональных фотопереклечателей для таутомерных превращений и контроля свойств комплексов металлов и люминофоров.

III.4.1 Флуоресцентные переключатели²¹

ДАЭ, для которых возможно изменение интенсивности флуоресценции при циклизации, рассматриваются как основа устройств хранения информации и используются в биологических исследованиях [246][247][248], в частности, в визуализации и флуоресцентной микроскопии высокого разрешения [27][249]. В 2012 году в ЛГС ИОХ РАН были предложены мультифункциональные ДАЭ **92b,c** [63]. В своей структуре они содержат пуш-пульную систему сопряженных π -связей между карбонильной группой циклопентенона и диалкиламиногруппой. Комбинация данного флуорогенного фрагмента со светочувствительным ДАЭ, согласно предварительным данным [63], привела к переключателям с ярко выраженными флуоресцентными свойствами.

В настоящей работе проведено углубленное изучение фотохимических свойств и строения **92b,c**, а также их ранее неизвестных аналогов **92a,d** и **40b** (Рисунок 38). Данные соединения получены конденсацией ДАЭ **5e** и **26** с ароматическими альдегидами в водно-спиртовом растворе щелочи. Фотохимические свойства ДАЭ **92** были изучены в различных растворителях, от неполярного гексана до полярного ДМСО (Таблица 9).

²¹ Совместно с группой д.ф.-м.н. Е.М. Глебова (ИХКиГ СО РАН).

Рисунок 38

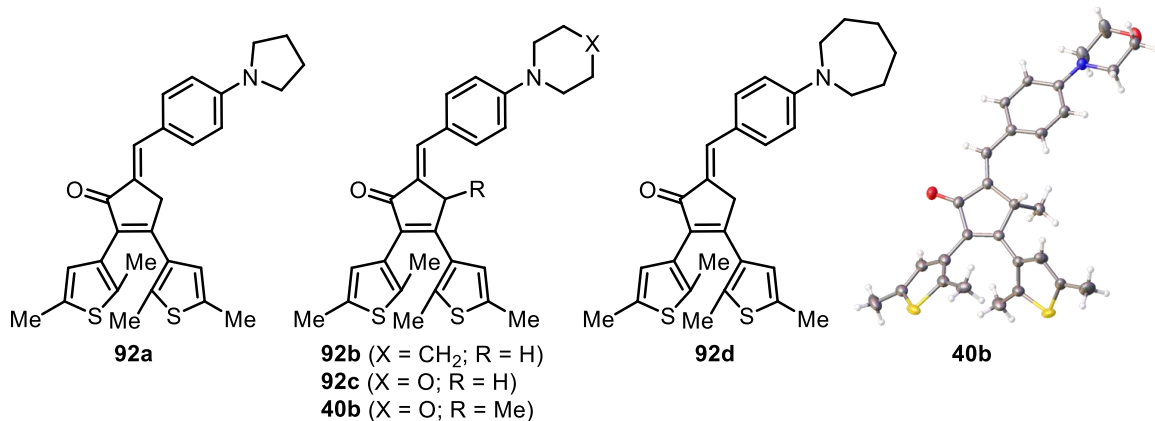


Таблица 9. Спектрально-кинетические свойства ДАЭ 92.

Растворитель (ϵ_a^a)	ДАЭ	λ_{A}^{\max} , нм ^b	$\epsilon_{A}^{\max} / 10^{-4}$, M ⁻¹ cm ⁻¹ ^c	λ_{A}^{em} , нм ^d	Φ_{em}^e	λ_{B}^{\max} , нм ^f	I_{PSS}/I_0^g
<i>n</i> -гексан (1.9)	92a	400	3.0	450	0.003	555	-
	92b	379	2.9	450	0.002	562	0.30
	92d	406	3.3	450	0.003	555	-
толуол (2.8)	92a	416	2.7	468	0.03	560	-
	92b	395	2.6	472	0.03	571	0.15
	92d	420	2.5	470	0.03	554	-
1,2-дихлорэтан (10.4)	92a	423	2.8	519	0.13	579	-
	92b	407	2.7	521	0.14	568	0.25
	92d	426	3.0	517	0.17	576	-
CH ₃ CN (38)	92a	421	2.9	548	0.09	578 ^h	-
	92b	403	2.0	551	0.17	580 ^h	0.44
	92d	422	2.0	553	0.13	568 ^h	-
ДМСО (45)	92a	430	2.4	555	0.16	565 ^h	-
	92b	416	2.3	555	0.19	569 ^h	0.48
	92d	433	2.5	561	0.22	552 ^h	-

^a Диэлектрическая проницаемость растворителя; ^b Максимум поглощения исходной формы; ^c Молярный коэффициент экстинкции исходной формы; ^d Максимум флуоресценции исходной формы; ^e Квантовый выход флуоресценции ($\lambda^{\text{ex}} = 313$ нм); ^f Максимум поглощения фотоиндуцированной формы; ^g Соотношение интенсивностей флуоресценции до и после облучения УФ светом до фотостационарного состояния. ^h Плечо.

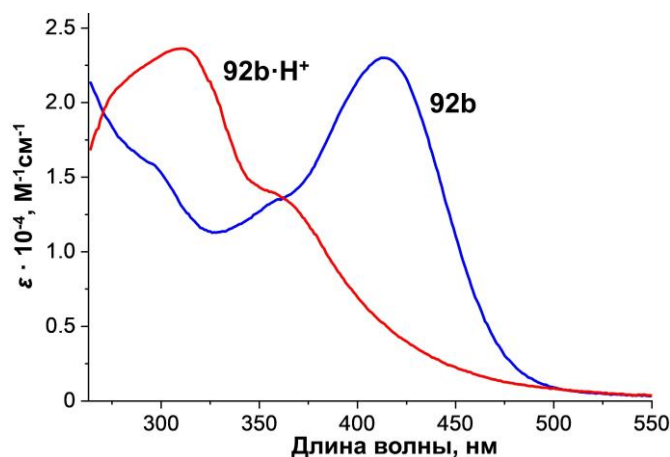
ДАЭ ряда **92** проявили сильный сольватохромный эффект, заключающийся в батохромном сдвиге максимума полосы поглощения при увеличении полярности растворителя. Так, для производного пирролидина **92a** максимум поглощения исходного изомера варьируется от 400 (гексан) до 430 нм (ДМСО). Похожие результаты получены для **92d** с азепановым заместителем. В то же время, ДАЭ **92b,c**, имеющие в своем составе шестичленный азотистый гетероцикл, проявили гипсохромный сдвиг относительно их пяти- и семичленных аналогов. Для **92b** максимумы составили 379 нм (гексан) и 416 нм (ДМСО). Данный эффект связан с конформацией гетероцикла, влияющей на степень сопряжения неподеленной пары азота с ароматической π -системой, и был описан ранее для некоторых красителей [250]. Оба обнаруженных эффекта (сольватохромный и эффект размера цикла) хорошо моделируются расчетами электронных переходов с помощью теории функционала плотности на уровне теории M05/6-31G(d)/PCM.²²

Флуоресцентные свойства также сильно зависят от полярности среды. В гексане квантовый выход флуоресценции ДАЭ **92b** составил 0.002, тогда как в более полярных растворителях флуоресценция возгорается и составляет уже $\Phi_{em} = 0.19$ в ДМСО. Данный эффект сопровождается увеличением максимума флуоресценции с 450 до 555 нм и увеличением Стоксова сдвига с 2778 до 5557 cm^{-1} .

Наблюдаемая экспериментальная картина объясняется внутримолекулярным переносом заряда (ПЗ, ICT – intramolecular charge transfer) с аминогруппы на карбонил при возбуждении [251]. Изучение зависимости Стоксова сдвига от полярности растворителя, изученная в рамках модели Липперта-Матаги [252][253], позволила определить изменение дипольного момента в процессе фотовозбуждения. Эта величина составила 11.9, 11.4 и 11.6 Д, для **92a**, **92b** и **92d**, соответственно. Таким образом, возбужденное состояние, ответственно за эмиссию, характеризуется внутримолекулярным переносом заряда. Протонирование атома азота приводит к исчезновению ICT эффекта и гипсохромному сдвигу максимума поглощения на величину около 100 нм (Рисунок 39).

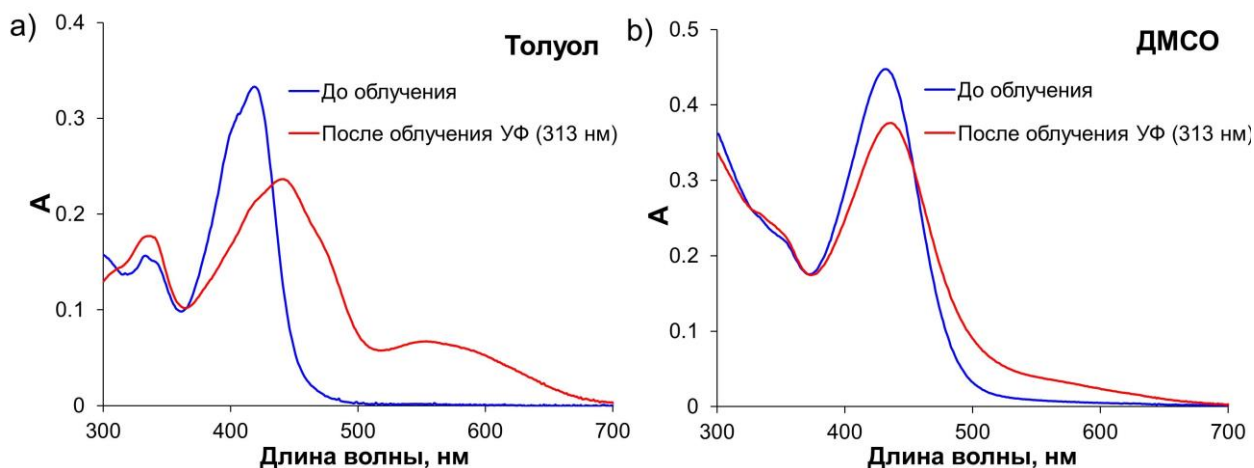
²² Результаты квантово-химических расчетов спектров поглощения ДАЭ **92a,b,d** доступны по ссылке: <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0022231321005883-mmc1.doc>

Рисунок 39. Спектр поглощения **92b** в ДМСО до и после пропускания HCl ($c = 0.08$ M).



Для ДАЭ **92** была обнаружена зависимость спектральных изменений при облучении в разных растворителях. Так, в неполярных гексане и толуоле при облучении **92d** УФ светом образуется фотопродукт с четким максимумом поглощения в видимой области (Рисунок 40а). В то же время, в полярных ДМСО и ацетонитриле четкий максимум поглощения в видимой области спектра отсутствует (Рисунок 40b). Зачастую такие спектральные изменения наблюдаются при *E*-/*Z*-изомеризации [254][255].

Рисунок 40. Спектры поглощения **92d** в толуоле и ДМСО до и после облучения УФ.



В структуре соединений **92** и **40** содержится двойная связь, которая может вступать в реакцию *E*-/*Z*-изомеризации, тем самым конкурируя с процессом фотоциклизации (Схема 56). РСА соединения **40b** показал *E*-конфигурацию арилиденового фрагмента (Рисунок 38). Облучение этого ДАЭ УФ светом в хлороформе привело к образованию двух фотопродуктов, характерным сигналами которых являлись дуплет около 8.2 м.д. и синглет около 5.9 м.д. (Рисунок 41). Второй сигнал относится к протону H³ циклического фотоизомера **E-40b-B**, сильнополюсный сдвиг которого обусловлен потерей ароматичности тиофенового фрагмента (в то же

время, протон H² сдвигается в слабое поле из-за магнитной анизотропии карбонильной группы). Дуплет около 8.2 м.д. был присвоен продукту *E*-/*Z*-изомеризации **Z-40b-A**. В этом случае слабый сдвиг также обусловлен влиянием карбонильной группы на *орто*-протоны ароматического заместителя.

Схема 56. Фотохимические превращения **40b**.

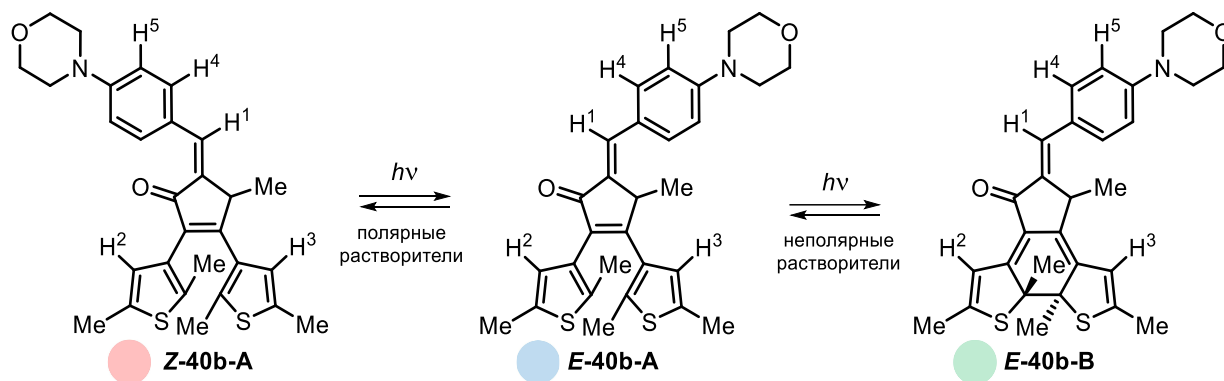
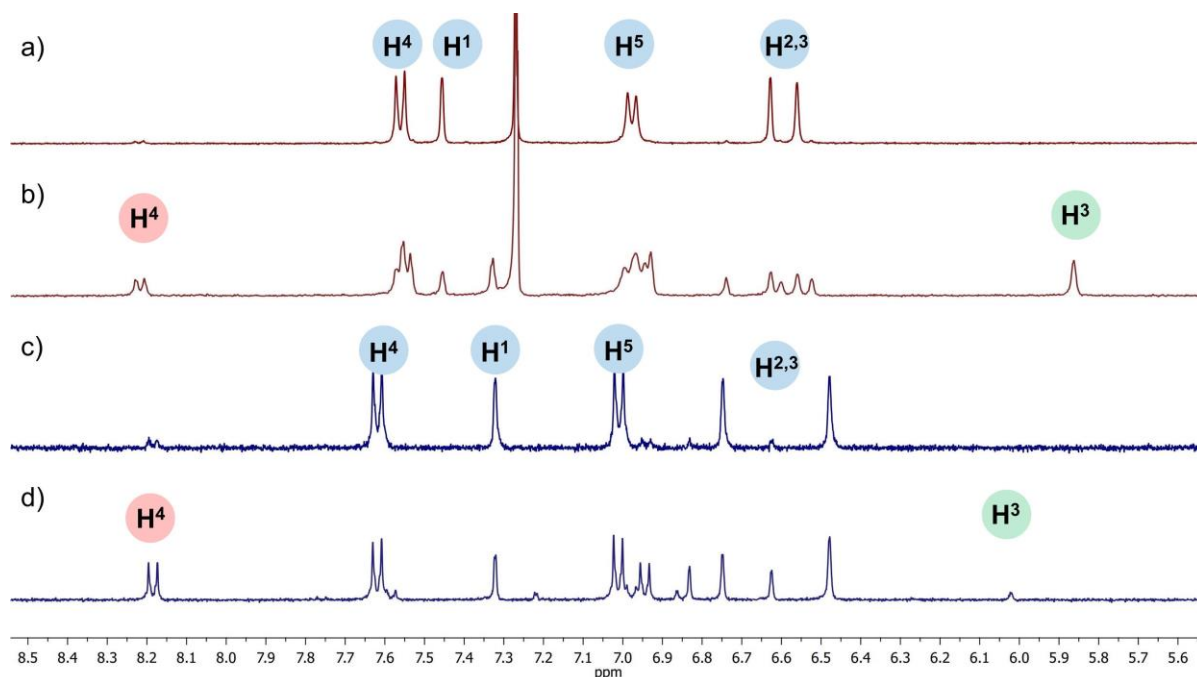


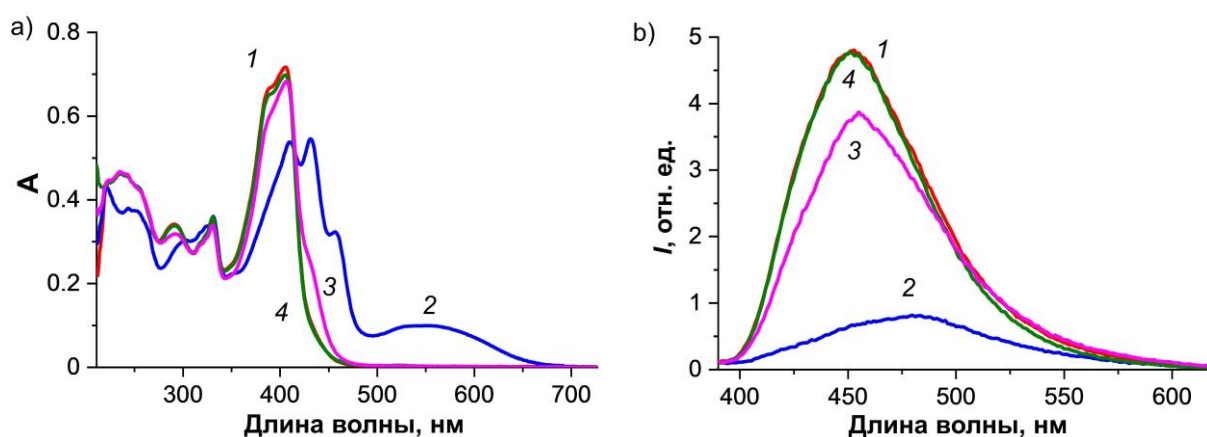
Рисунок 41. ¹H ЯМР спектры **40b** до (а,с) и после (b, d) облучения УФ светом (365 нм) в CDCl₃ (a,b) и CD₃CN (c,d).



Таким образом, в неполярном хлороформе реализуются два процесса изомеризации ДАЭ типа **92** и **40**. Напротив, в полярном ацетонитриле зафиксирована преимущественно *E*-/*Z*-изомеризация (Рисунок 41c,d). Это соответствует результатам фотометрических исследований, согласно которым в неполярных растворителях наблюдается образование фотопродукта с четким максимумом поглощения в видимой области, ДАЭ-В, тогда как в полярных растворителях этого не происходит (Рисунок 40). Оба фотопродукта, *E*-ДАЭ-В и *Z*-ДАЭ-А возможно вернуть

обратно в исходную форму *E*-ДАЭ-А при облучении видимым светом соответствующих длин волн. В случае раствора **92d** в гексане, использование зеленого света позволяет селективно вызвать рециклизацию *E*-**92d-B**. Спектр поглощения полученного раствора (Рисунок 42а, кривая 3) не совпадает со спектром исходного фотоизомера из-за присутствия *Z*-изомера **92d**, однако последующее облучение синим светом приводит к полному восстановлению спектра исходного фотоизомера.

Рисунок 42. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) ДАЭ **92d** в гексане ($c = 2.1 \times 10^{-5}$ М) до облучения (1), после облучения УФ светом (370 нм, 2), после облучения светом 560 нм (3), после облучения светом 460 нм (4).



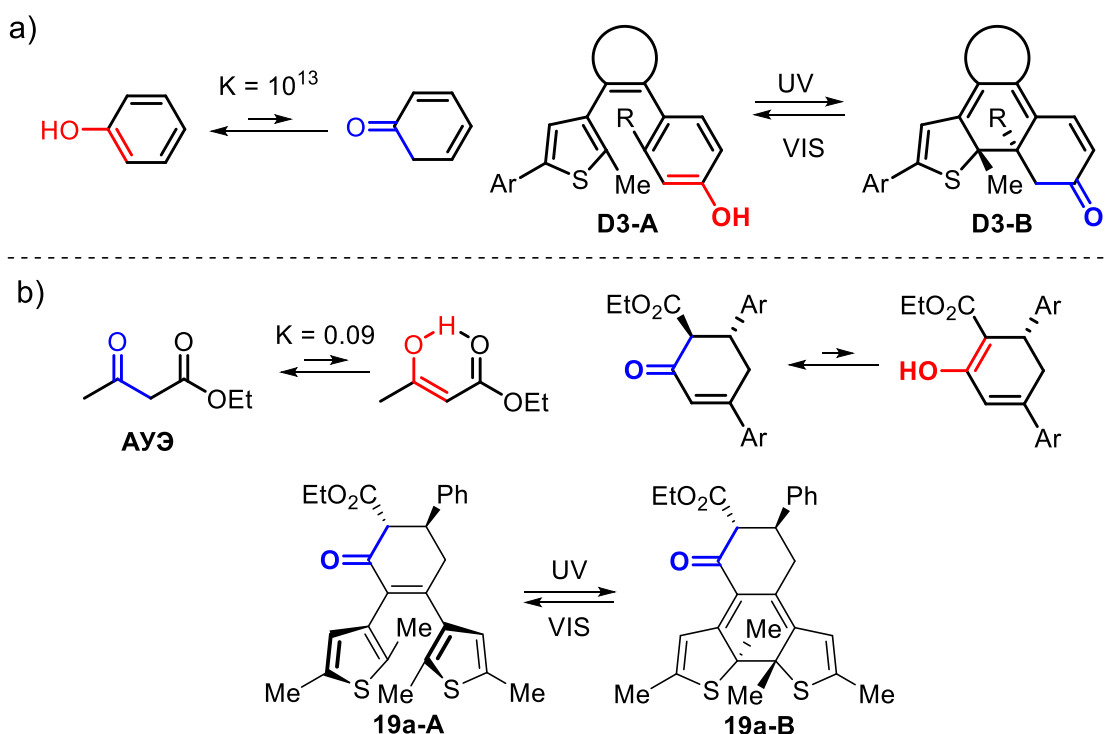
Фотореакции по обоим механизмам, циклизации и *E*-/*Z*-изомеризации, приводят к уменьшению интенсивности флуоресценции растворов, которое можно оценить величиной I^{PSS}/I_0 (Таблица 9). В зависимости от растворителя, данная величина для **92b** варьируется от 0.15 в толуоле до 0.48 в ДМСО. В неполярных растворителях переключение флуоресценции более эффективно из-за большего содержания циклического изомера *E*-**92b-B**, присутствие которого в облучаемом растворе приводит к гашению флуоресценции по механизму ферстеровского резонансного переноса энергии [256].

Полученные результаты показывают, что ДАЭ **92** и **40** представляют собой бисфотохромные системы, направлением изомеризации которых можно управлять с помощью полярности растворителя. Это редкий пример подобного рода переключателей [257]. Селективное управление фотохимическими превращениями в мультифотохромных системах в последнее десятилетие привлекает внимание исследователей для создания материалов для фотоники нового поколения [258][259].

III.4.2 Контроль кето-енольной таутомерии

Фотопереключаемые молекулы предоставляют уникальную возможность для контроля равновесных химических превращений с помощью света. Обратимая циклизация ДАЭ успешно применялась для управляемого смещения равновесия реакций Дильса-Альдера [260][261], взаимопревращения бороновых кислот и эфиров [262], реакций циклических лактонов [76]. Отдельный интерес представляет манипулирование таутомерным взаимопревращением кетонов и енолов. В 2014 году Uchida с соавторами показали [112], что ДАЭ **D3-A** под действием УФ облучения образуют изомеры, в которых из-за потери ароматичности стабилизируется кето-форма остатка фенола (Схема 57). Так, фотоизомеризация позволяет сдвигать таутомерное равновесие фенола, которое в обычных условиях практически количественно сминуто в сторону ОН-содержащего таутомера. Этот феномен был использован Necht с соавторами для разработки каталитической системы для полимеризации [39] и управления динамической ковалентной системой на основе взаимопревращения фенолов и анилинов [113].

Схема 57. Управление кето-енольным равновесием с помощью света.



Если в основном состоянии стабильной является *кето*-форма, то ее таутомеризация под действием света называется фотоенолизацией [263]. Известные примеры обратимой фотоенолизации характеризуются низкой термической стабильностью фотоизомера [264][265] чувствительностью к кислороду воздуха

[266][267] или активностью исключительно в кристаллическом состоянии [268][269]. Более того, в литературе отсутствуют примеры обратимой фотоенолизации β -кетозэфиров. Простейшим представителем этого класса соединений является ацетоуксусный эфир, равновесные смеси которого характеризуются значительным содержанием енола [270]. Аналогичная ситуация была описана для 2,3-диарилзамещенных производных циклогексенона (Схема 57b) [271][272].

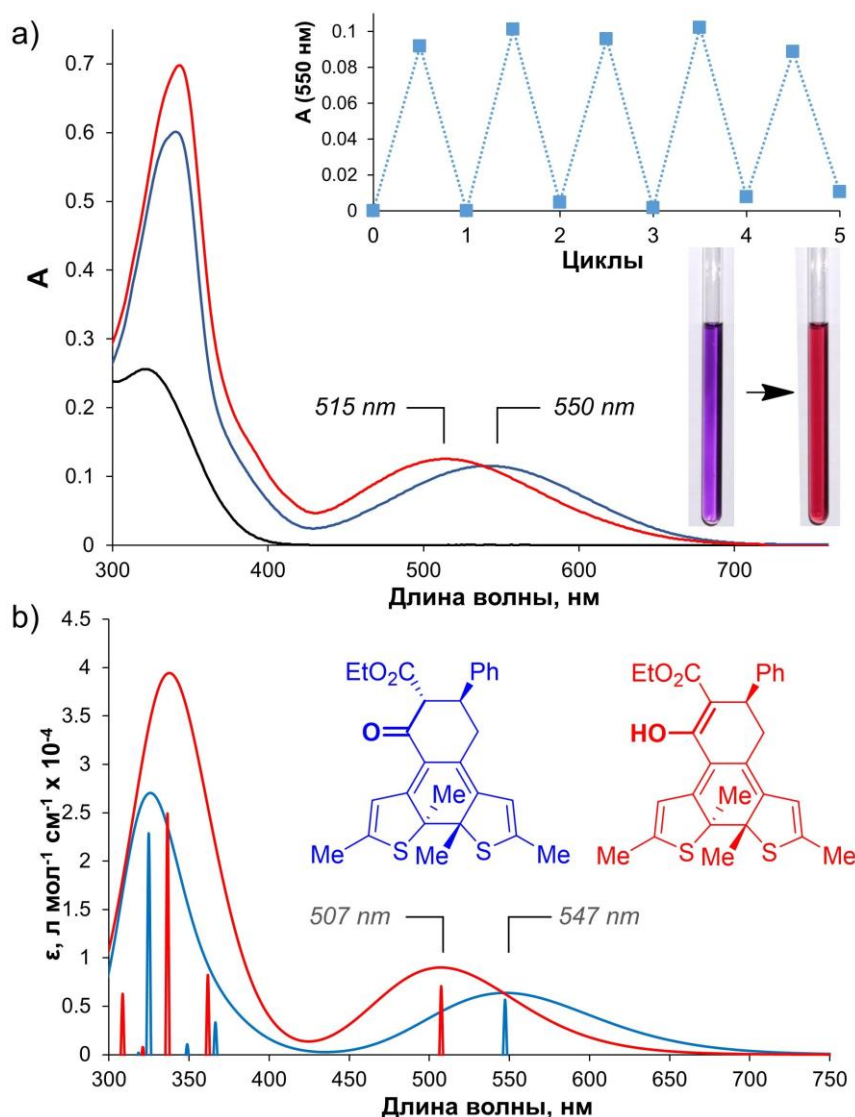
Разработанные в настоящей работе фотопереключаемые ДАЭ циклогексенонового ряда **19**, в частности, **19a** (Схема 57b), содержат в своей структуре фрагмент β -кетозэфира, сопряженный с фотоактивной гексатриеновой системой ДАЭ. Таким образом, от этих соединений ожидалось заметное изменение константы таутомеризации при циклизации.

В обычном состоянии таутомерное равновесие **19a** практически полностью смещено в сторону кетона, согласно данным РСА (Рисунок 6, раздел III.1.3) и ЯМР спектроскопии свежеприготовленного раствора.²³ В полярном ацетонитриле **19a** претерпевало незначительную енолизацию с образованием приблизительно 4% енола в равновесном состоянии, наступающем приблизительно через 5 дней. В толуоле енолизация не детектировалась в течение месяца.

В растворе, **19a** показало типичные фотохромные свойства: бесцветная исходная форма под УФ светом превращалась в фиолетовый фотоизомер **19a-B** (Рисунок 43a). Данный процесс обратим, и под действием видимого света спектр поглощения исходного ДАЭ восстанавливался. Однако при хранении в темноте **19a-B** медленно превращалось в новое соединение. Через один день наблюдался гипсохромный сдвиг полосы 550 нм до 515 нм. Визуально это выглядело как переход окраски из фиолетовой в красную. Новый продукт оставался фотоактивным и превращался в **19a** при облучении видимым светом. В случае ДАЭ **20a** без сложноэфирной группы такой эффект не наблюдался. Причиной данного феномена является кето-енольная таутомеризация β -кетозэфирного фрагмента. Теоретически, это было подтверждено с помощью квантово-химических расчетов спектров поглощения на уровне теории M05-2X/6-31G(d)//TD-M05/6-31G(d) [273], которые с высокой точностью подтвердили гипсохромный сдвиг при енолизации (Рисунок 43b).

²³ Результаты ЯМР исследования ДАЭ **19a** доступны по ссылке: https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.orglett.9b04376/suppl_file/ol9b04376_si_001.pdf

Рисунок 43. Экспериментальные и расчетные спектры поглощения **19a**.



ЯМР спектроскопия позволила выяснить подробности фотохимических реакций **19a** (Рисунок 44). Облучение УФ в ацетонитриле привело к образованию двух продуктов **19a-B'** и **19a-B''** (, Схема 58), различающихся химическим сдвигом характеристичного протона H⁴ тиофенового остатка. В соответствии с принципом сохранения орбитальной симметрии, фотоциклизация **19a** проходит конротаторно из двух возможных антипараллельных *M*- и *P*-конформаций (для простоты рассматривается только *1S,2R* конфигурация асимметричных центров). Соотношение между диастереомерами **19a-B'** и **19a-B''** (67.7% и 32.3%, соответственно) согласуется с результатами РСА для **19a**, согласно которым содержание *M*-конформера (*1S,2R*)-**19a** выше и составляет 87.6% (Рисунок 6, раздел III.1.3).

Схема 58

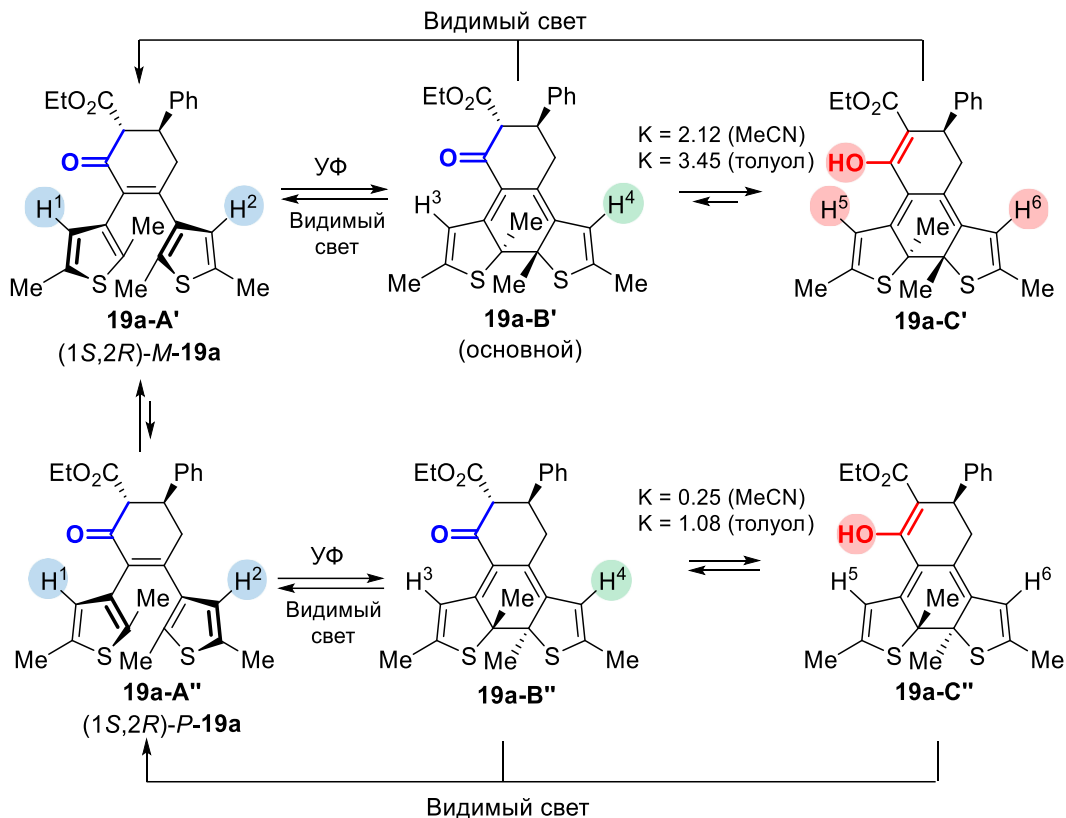
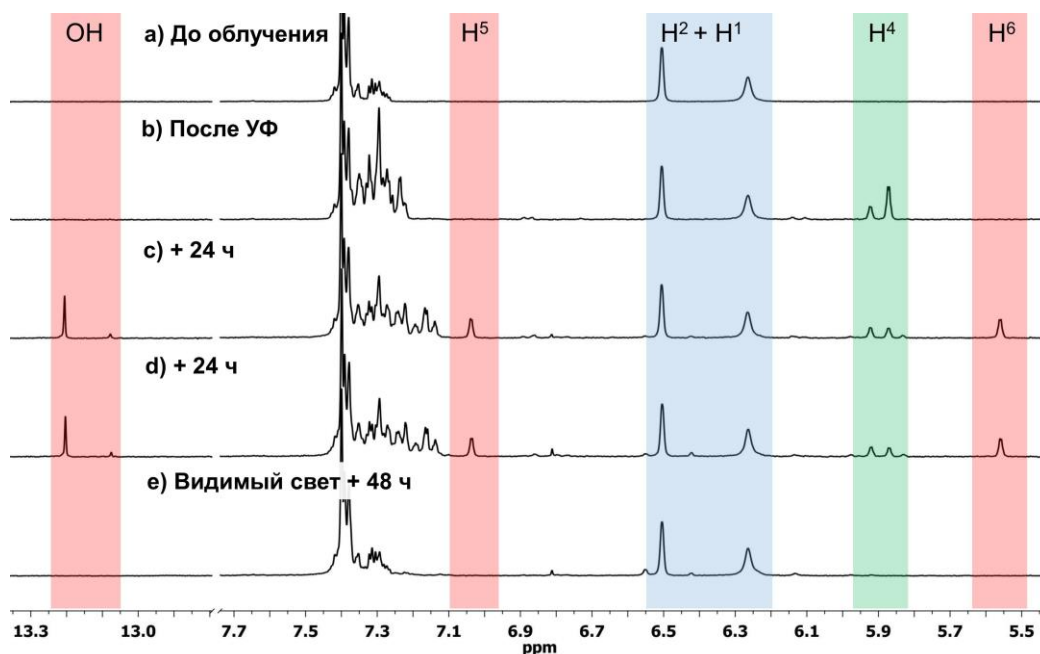


Рисунок 44. ЯМР спектр **19a** до и после облучения УФ светом (365 нм) в CD₃CN.

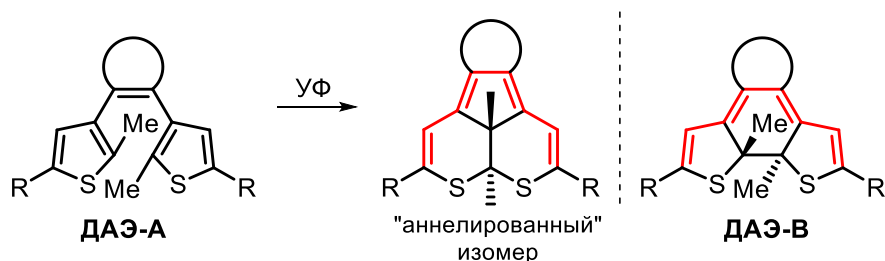


При хранении облученного раствора в темноте при комнатной температуре наблюдалось появление двух енолов, **19a-C'** и **19a-C''**, с характерными сигналами при 13.21 (основной) и 13.08 (минорный) м.д., соответственно. Равновесие было достигнуто через 2 дня, при этом конверсия кето-изомера в енол составила 68% ($K = 2.12$) для основного диастереомера **19a-B'** и 20% ($K = 0.25$) для минорного

диастереомера **19a-B'**". Известно, что полярность растворителя оказывает существенное влияние на кето-енольное равновесие β -дикарбонильных соединений [270]. В отличие от полярного ацетонитрила, в неполярном толуоле равновесие достигалось только через 3 недели хранения. При этом енолизация была более эффективной (конверсия 78% ($K = 3.45$) и 52% ($K = 1.08$) для основного и минорного фотоизомеров, соответственно). Облучение видимым светом приводило к обратной реакции рециклизации, при этом снова образовывалась кето-форма ДАЭ **19a-A**.

Известно, что продолжительное облучение ДАЭ с тиофеновыми заместителями УФ светом приводит к потере фотохромных свойств из-за побочной фотохимической реакции, 1,2-диотропной перегруппировки [130][210][211]. Продуктами этой реакции являются т.н. «аннелированные» изомеры, содержащие трициклический скелет, содержащий два тиопирановых кольца (Схема 59). Сопряженные системы π -связей «аннелированных» и фотоиндуцированных изомеров ДАЭ очень похожи, однако первые являются фотостабильными соединениями. Диотропная перегруппировка ДАЭ является нежелательным превращением и ранее не рассматривалась как препаративный синтетический метод. Описано несколько примеров выделения «аннелированных» изомеров с низкими выходами до 43% в количествах менее 34 мг [130][274][275][276].

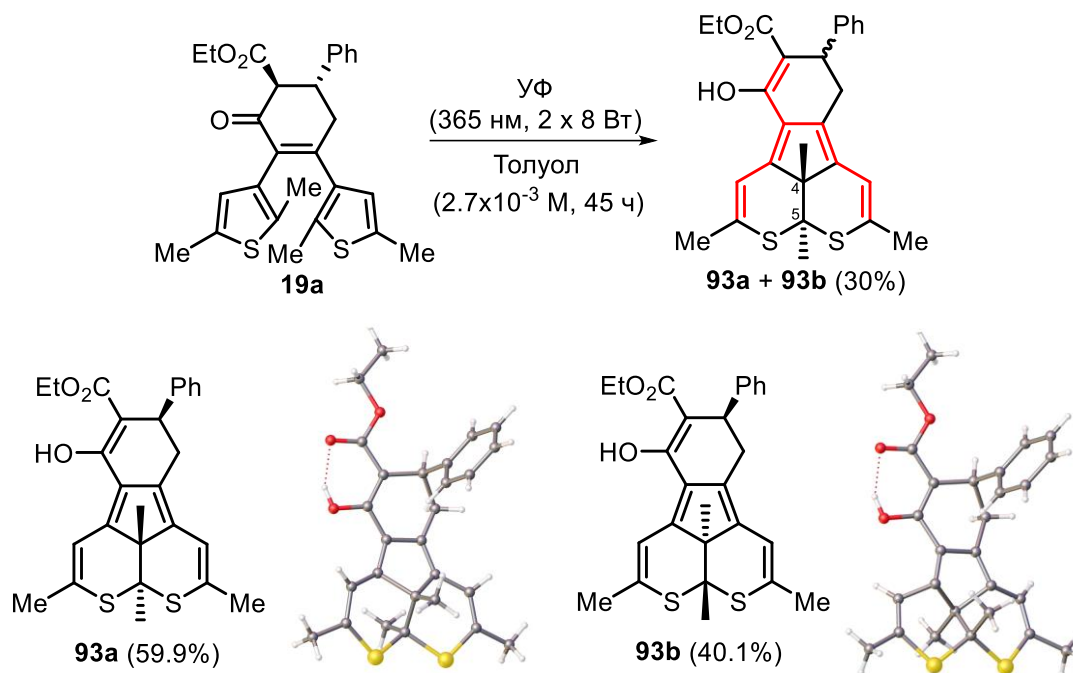
Схема 59



«Аннелированные» изомеры могут рассматриваться как фотостабильные аналоги циклических изомеров ДАЭ, что было использовано для доказательства склонности **19a-B** к енолизации. Препаративный фотолиз ДАЭ **19a** на 105 мг субстрата в течение 45 ч позволил выделить продукт диотропной перегруппировки в виде смеси двух диастереомеров **93a** и **93b** с выходом 30% (Схема 60). Их строение было доказано с помощью методов двумерной спектроскопии ЯМР и РСА. В кристаллическом состоянии и толуоле **93** существуют исключительно в виде енолов, тогда как в ацетонитриле наблюдалось частичное превращение в кето-форму с образованием равновесной смеси с содержанием последней 36%. Интересно, что фенильная группа в **93**, согласно РСА, принимает аксиальное положение, в отличие от

ДАЭ **19a** (Рисунок 6, раздел III.1.3). Ключевой вклад в стабилизацию енольного таутомера вносит система сопряженных π -связей в соединениях **93** и **19a-B**, а также внутримолекулярная водородная связь между гидроксильной и сложноэфирными группами, по аналогии с продуктами кислотно-индуцированной циклизации дивинилкетонов **17** (раздел III.1.2.).

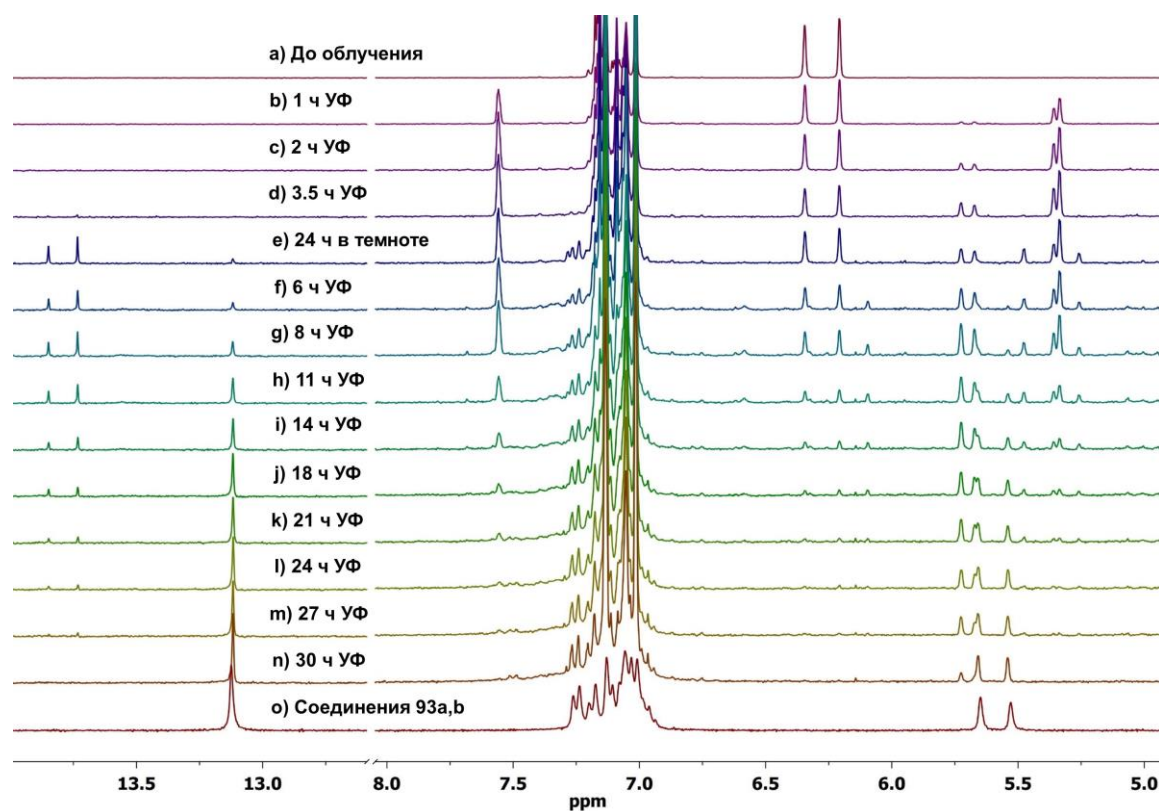
Схема 60



Можно сделать вывод, что изменение электронной структуры ДАЭ в процессе фотоциклизации является эффективным инструментом для управления процессом кето-енольной таутомерии. Разработанные методы синтеза широкого ряда аналогов **19a** дают возможность оптимизировать характеристики фотопереключения и создать в будущем новое поколение фотоуправляемых катализаторов и функциональных переключателей.

ЯМР мониторинг облучения ДАЭ **19a** в толуоле в присутствии кислорода воздуха показал практически количественное превращение в продукты **93** в течение 30 ч (Рисунок 45). Этот результат показывает, что 1,2-диотропная фотоперегруппировка ДАЭ является довольно эффективным превращением и имеет потенциал в синтетической фотохимии.

Рисунок 45. ^1H ЯМР спектр **19a** (толуол- D_8 , $c = 0.01 \text{ M}$) при облучении УФ светом 365 нм ($2 \times 8 \text{ Вт}$).



III.4.3 Фотоактивные лиганды²⁴

Использование фотохромных соединений в качестве лигандов позволяет управлять магнитными, люминесцентными и каталитическими свойствами комплексов переходных металлов с помощью света [277][278]. Одним из наиболее успешных и изученных фотохромных лигандов стал ДАЭ **94**, полученный Yam с соавторами в 2004 году [41]. Это соединение, представляющее собой дитиенилэтен с фенантролином в качестве этенового мостика, было неоднократно использовано для получения координационных соединений Fe(II), Rh(I), Zn(II), Pt(II) с фотоуправляемыми магнитными [279][280] и люминесцентными свойствами [41][281][282] (Схема 61).

Схема 61. Фотохимические превращения лиганда **94**.

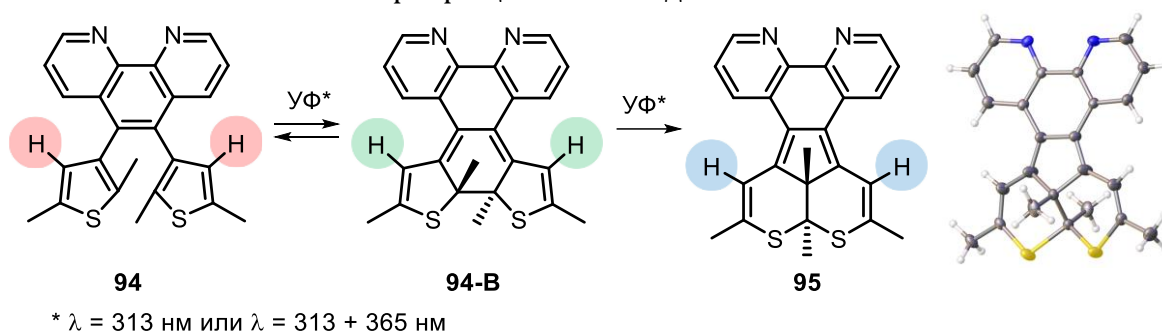
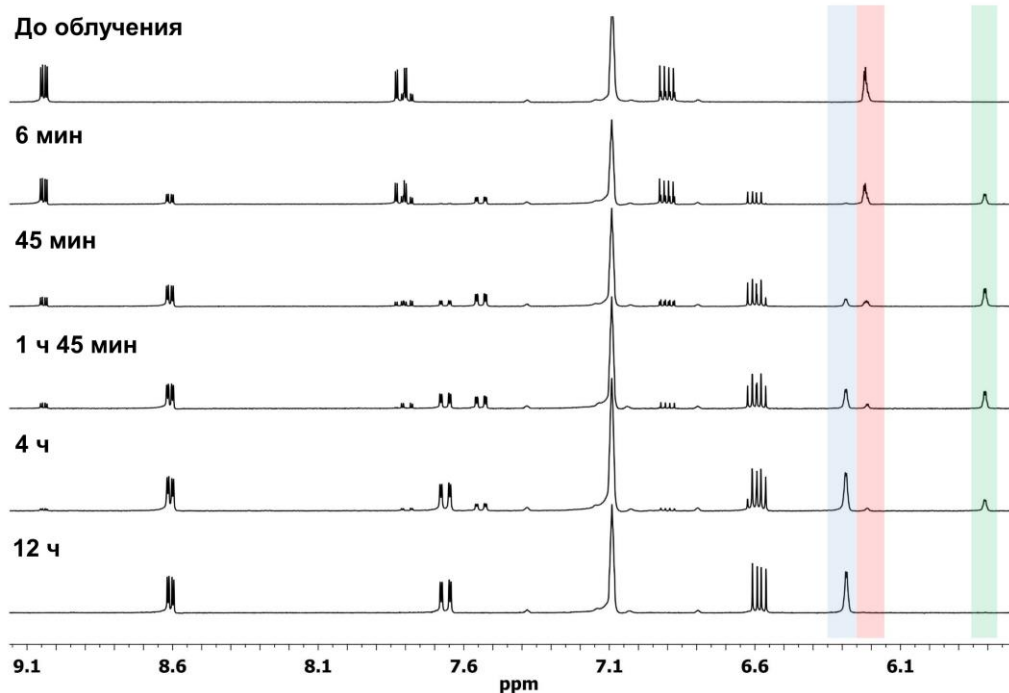


Рисунок 46. ЯМР спектр **94** до и после облучения УФ светом (365 нм) в C₆D₆ (атмосфера N₂).



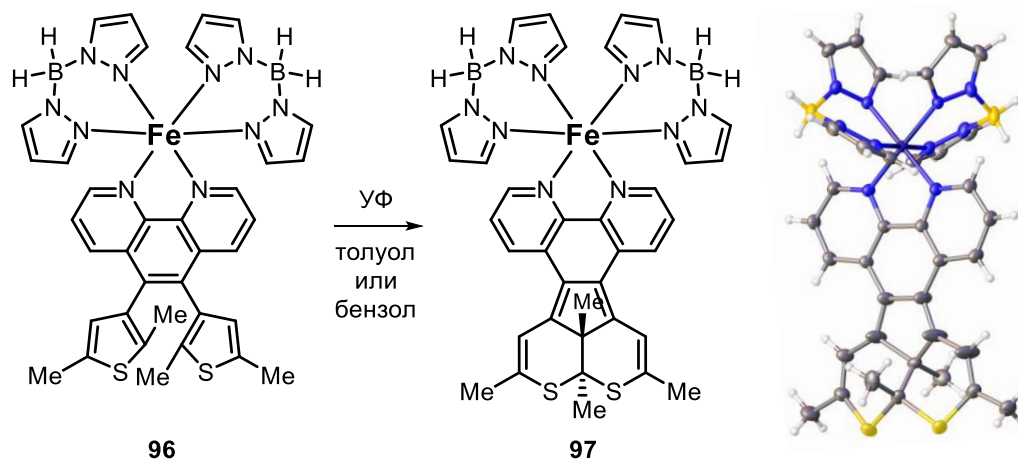
²⁴ Совместно с группой Prof. M.M. Khusniyarov (Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg).

Довольно эффективная 1,2-диотропная фотоперегруппировка ДАЭ **19a** натолкнула нас на мысль о том, что в этот процесс могут вступать другие ДАЭ с тиофеновыми заместителями, в частности, **94**. Ранее вопрос фотоустойчивости этого соединения не обсуждался [41][283]. На Рисунке 46 приведен ЯМР эксперимент по фотолизу **94** УФ светом (365 нм). В начальный момент времени наблюдалось образование циклического изомера **94-B** с характерным сигналом тиофеновых протонов около 5.8 м.д. При последующем облучении появляется новый продукт с синглетом около 6.3 м.д., полная конверсия в который наблюдалась после 12 часов УФ облучения. При этом исчезали сигналы **94-B**, который в данном случае является ничем иным, как интермедиатом реакции. Полученный продукт оказался фото- и термостабильным, и ему была присвоена структура «аннелированного» изомера **95**.

Препаративный фотолиз **94** проводился на 0.3 г субстрата в дегазированном толуоле ($c = 0.004$ M). Продукт реакции **95** был выделен с выходом 89% без колоночной хроматографии. Молекулярная структура **95** была подтверждена с помощью РСА (Схема 61). Несмотря на отталкивание протонов пиридиновых и дигидропирановых фрагментов, из-за чего молекула соединения слегка скручивается и приобретает S_2 симметрию, хелатирующий биспиридилный фрагмент остается практически плоским и подходящим для координации с ионами металлов.

Бис-пиразолилборатные комплексы железа(II) привлекают внимание исследователей благодаря феномену спин-кроссовера, температурно-индуцируемого перехода между высокоспиновым (парамагнитным, $S = 2$) и низкоспиновым (диамагнитным, $S = 0$) состояниями [284][285]. Ранее Khusniyarov с коллегами и (независимо) Oshio с коллегами был получен бис-пиразолилборатный комплекс железа(II) **96** на основе лиганда **94** (Рисунок 47) [279][286]. Это координационное соединение продемонстрировало не только температурное, но и фотоиндуцированное переключение магнитных свойств, вызванное обратимой фотоциклизацией фрагмента ДАЭ. Этот эффект имел место не только в растворе, но и в твердом состоянии [280][287].

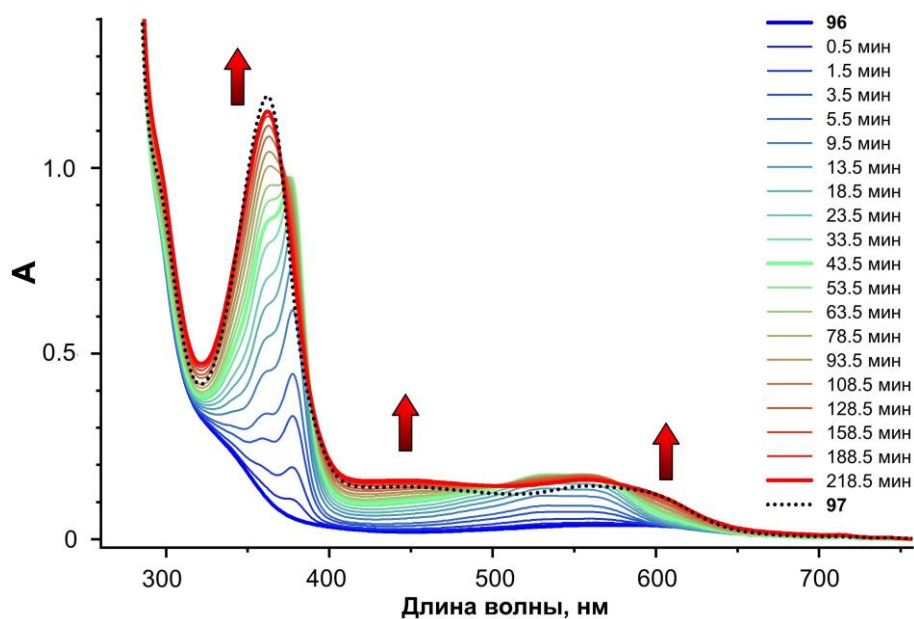
Рисунок 47. Структура комплексов **96/97** и их магнитные свойства в зависимости от температуры в твердом состоянии и в толуоле.



Необратимое переключение свойств комплексов металлов посредством изомеризации лиганда является практически неизученным феноменом [288]. Было сделано предположение, что перегруппировка фрагмента ДАЭ в составе комплекса **96** приведет к значительному изменению магнитных свойств, что может найти применение в спинтронике и разработке устройств архивной памяти. Для проверки этой гипотезы был получен комплекс **97** на основе **94**. Синтез проводили взаимодействием лиганда с *in situ* приготовленным бис-пиразолилборатом железа(II) в метаноле в инертных условиях. Структура комплекса была доказана с помощью РСА (Рисунок 47).

Фотопревращение комплекса **96** в **97** было изучено с помощью электронной спектроскопии в толуоле в инертных условиях (Рисунок 48). На начальном этапе облучения наблюдалось образование глубоко окрашенной циклической формы комплекса **96**, которое, как было показано ранее, обратимо [279]. Дальнейшее облучение привело к появлению интенсивного максимума около 360 нм и батохромному сдвигу полосы поглощения в видимой области. Эти изменения однозначно указывали на образование комплекса **97** при длительном фотоллизе комплекса **96**.

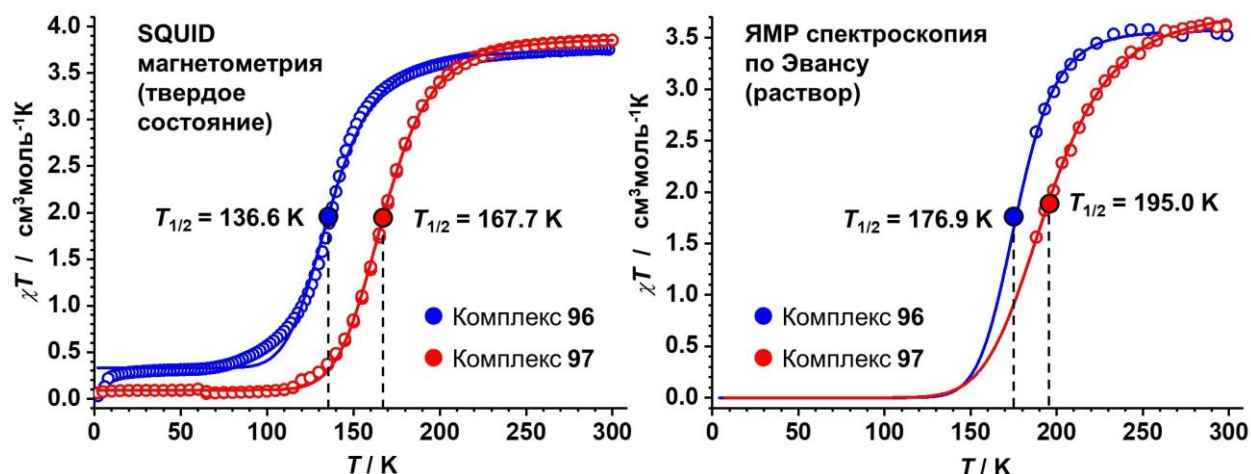
Рисунок 48. Изменение спектра поглощения **96** в толуоле ($c = 4 \cdot 10^{-5}$ М) при облучении УФ ($\lambda = 313$ нм, 16 Вт).



Магнитные свойства комплексов **96** и **97** были изучены с помощью спектроскопии Мёссбауэра, SQUID магнетометрии для твердых образцов и спектроскопии ЯМР по Эвансу для растворов в толуоле (Рисунок 49). Оба комплекса оказались парамагнитными при комнатной температуре с высокоспиновым ионом железа. Понижение температуры приводило к уменьшению значения χT (произведения температуры и молярной магнитной восприимчивости) практически до нуля²⁵ с выходом на плато в интервале температур 50-100 К, что свидетельствовало о практически полном переходе иона в низкоспиновое диамагнитное состояние. Повышение температуры приводило к возвращению железа в исходное высокоспиновое состояние. Спин-кроссовер магнитных комплексов характеризуется температурой спинового перехода ($T_{1/2}$), характеризующей переход иона железа(II) из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Оказалось, что изменение структуры лиганда при переходе от **96** к **97** приводит к заметному увеличению $T_{1/2}$ как в твердом состоянии (от 136.6 до 167.7 К), так и в растворе (с 176.9 до 195.0 К). Это свидетельствует об относительной стабилизации низкоспинового состояния лигандом **95** по сравнению с лигандом **94**.

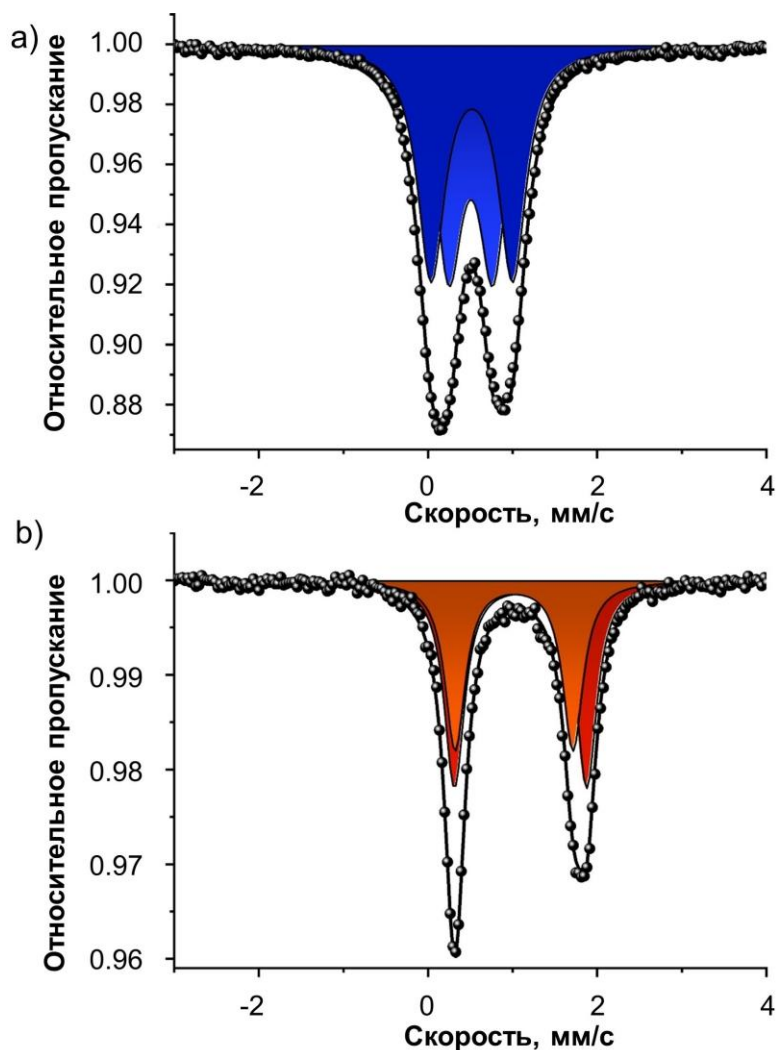
²⁵ В случае SQUID магнетометрии для твердых образцов; в случае ЯМР спектроскопии по Эвансу в толуоле проводилась аппроксимация значений χT от 188 до 0 К.

Рисунок 49. Магнитные свойства комплексов **96/97** в зависимости от температуры в твердом состоянии и в толуоле.



Термически индуцированный спин-кроссовер комплекса **97** в кристаллическом состоянии был подтвержден с помощью мёссбауэровской спектроскопии на ядре ^{57}Fe . При 80 К спектр представлял собой суперпозицию двух квадрупольных дуплетов с изомерными сдвигами $\delta = 0.51$ и 0.52 мм/с и относительно небольшими константами расщепления $|\Delta E_Q| = 0.52$ и 0.96 мм/с, что подтверждало низкоспиновое состояние иона железа (Рисунок 50а) [279][53]. Наличие двух дуплетов говорило о существовании двух неравноценных типов иона железа и согласовывалось с разупорядоченностью диметилдигидро-5,6-дитиааценафтового фрагмента, вызванного анизотропным влиянием сокристаллизованного толуола (по данным РСА). При 260 К спектр содержал пару дуплетов с большими изомерными сдвигами $\delta = 1.02$ и 1.09 мм/с и константами расщепления 1.39 и 1.56 мм/с, соответственно, что говорило о термическом переключении иона железа в высокоспиновое состояние (Рисунок 50b). Таким образом, мёссбауэровская спектроскопия подтвердила результаты SQUID магнетометрии.

Рисунок 50. Мёссбауэровские спектры **97** на ядре ^{57}Fe при 80 К (a) и 260 К (b).

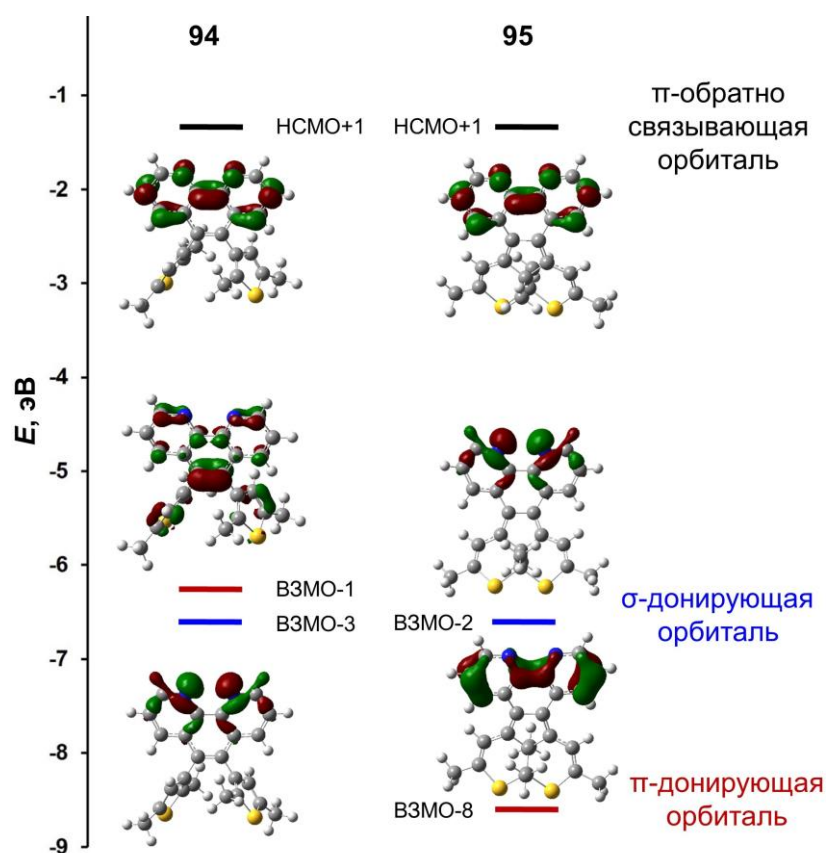


Для объяснения различия в свойствах лигандов **94** и **95** были проведены DFT расчеты на уровне теории PBE0/6-31G(d,p) и проанализирована симметрия молекулярных орбиталей, отвечающих за связывание с ионом переходного металла (Рисунок 51).²⁶ Для каждого лиганда были идентифицированы три наиболее высокие по энергии орбитали, отвечающие за σ -связывание (σ -bonding), π -связывание (π -bonding), and π -обратное связывание (π -backbonding) с ионом d -металла [289]. Оказалось, что энергия π -обратносвязывающей и σ -донирующей орбиталей остается практически неизменной для лигандов **94** и **95**. В то же время, наблюдалось изменение формы и значительное уменьшение энергии π -связывающей орбитали на 2.08 эВ при переходе **94** \rightarrow **95**. Это говорит о том, что продукт диотропной перегруппировки **95** является более слабым π -донором по сравнению с исходным

²⁶ Подробности DFT расчетов доступны по ссылке:
<https://www.rsc.org/suppdata/d1/tc/d1tc00761k/d1tc00761k1.pdf>

ДАЭ **94**, что приводит к усилению поля лиганда и стабилизации низкоспинового состояния. Различие свойств **94** и **95** может быть объяснено также с применением подхода, учитывающего расстояние между атомами азота лиганда [290]. Согласно данным РСА, дистанция N...N для **95** составляет 2.659 Å, что заметно меньше таковой для **94** (2.714 Å, [41]). Более короткая дистанция предполагает, что **95** обеспечивает более сильное поле лиганда, приводящее к наблюдаемой экспериментальной картине.

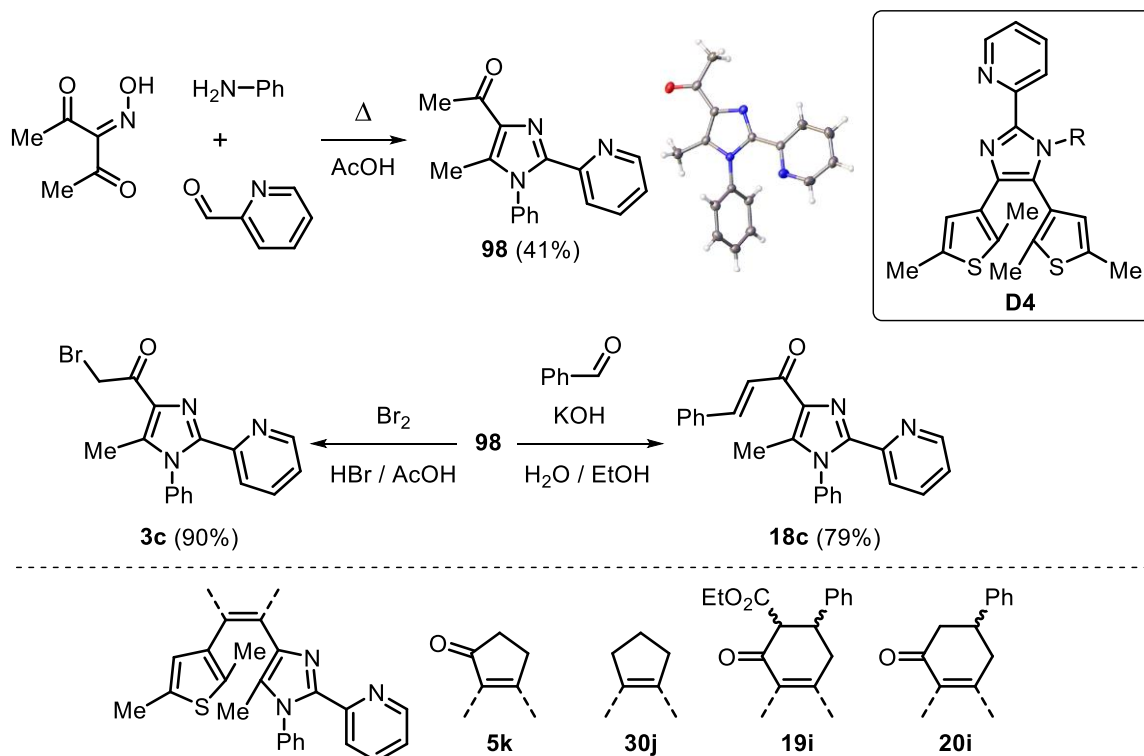
Рисунок 51. Сравнение МО лигандов **94** и **95**, отвечающих за связывание с железом(II).



В рамках данного направления исследований и на основе разработанных методов получения несимметричных ДАЭ, нами предложена новая группа фотоактивных лигандов на основе производных 2-(пиридин-2-ил)имидазола. Ранее Yam с соавторами показали, что использование этого фрагмента в качестве этенового мостика приводит к фотохромному лиганду **D4** с интересными характеристиками, в частности, с переключаемой флуоресценцией и красным сдвигом максимумов поглощения [291]. В данной работе предложены аналоги **D4**, содержащие комплексообразующий фрагмент в качестве ароматического заместителя.

Ключевым строительным блоком для новой группы фотохромных лигандов стал ранее неизвестный 1-(5-метил-1-фенил-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазол-4-ил)этан-1-он **98**, полученный трехкомпонентной конденсации 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диона, анилина и 2-пиридинкарбоксальдегида [292] (Схема 62). На основе разработанных в работе методов синтеза из **98** были получены несимметричные ДАЭ с «мостиками» на основе циклопентенона **5k**, циклопентена **30j** и циклогексенона **19i** и **20i**.

Схема 62



Полученные соединения оказались типичными фотохромами с максимумами поглощения исходных изомеров в УФ области ($\lambda_{\max}(A) = 310\text{-}323$ нм в толуоле) и фотоиндуцированных изомеров в видимой области ($\lambda_{\max}(B) = 504\text{-}572$ нм). Карбонильная группа в мостике способствует батохромному сдвигу $\lambda_{\max}(B)$ с 504 до 572 нм при переходе от **30j** к **5k**. Увеличение размера карбоцикла мостика приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения фотоизомера (с 572 до 560 нм для **5k** и **20i**). В целом, влияние карбонильной группы и размера карбоцикла идентично наблюдаемым для родственных несимметричных ДАЭ (см. раздел III.2.1).

Особенностью производных циклоалкенонов были довольно высокие квантовые выходы обратной фотохромной реакции ($\Phi_{\text{ВА}} = 0.20\text{-}0.32$) и высокие показатели конверсии в фотостационарном состоянии (до 93%). При этом все ДАЭ характеризовались довольно низкой термической стабильностью фотоизомеров ($t_{1/2}$

= 8.6-19.6 дней в растворе), сравнимой с таковой для лиганда **94** ($t_{1/2} = 5.7$ дня). Причиной этого является довольно высокая энергия ароматической стабилизации имидазола.

Комплексообразующая способность ДАЭ на основе 2-(пиридин-2-ил)имидазола была оценена на примере с взаимодействием с *in situ* приготовленным бис-пиразолилборатом железа(II) в метаноле в инертных условиях [284][279]. В реакциях лигандов **5k**, **30j**, **19i** наблюдалось типичное для данной реакции окрашивание раствора в красный или фиолетовый цвет, однако целевые комплексы выделить не удалось. В то же время, лиганд **20i** мгновенно образовывал красный осадок комплекса, который был выделен с выходом 53% и охарактеризован. Продуктом оказался биядерный комплекс **99**, содержащий два фрагмента ДАЭ **19i**, который обеспечивает два координирующих сайта: 2-(пиридин-2-ил)имидазольный и β -кетозэфирный (Рисунок 52). Последний образуется в результате депротонирования под действием аниона $[H_2B(\text{пиразолил})_2]^{1-}$ [293]. Этот комплекс не проявил фотохромные свойства из-за неактивной параллельной конформации гетероциклов в фрагменте ДАЭ. При хранении кристаллов **99** в течение 2 лет образовывались кристаллы нового комплекса **100**, образовавшегося в результате сольволиза бис-пиразолилборатных лигандов метанолом, вероятно, в присутствии следов кислорода (Рисунок 53). Структуры комплексов **99** и **100** были доказаны с помощью РСА. Согласно данным SQUID магнетометрии и спектроскопии Мёссбауэра, комплексы **99** и **100** не проявляют температурный спин-кроссовер, и оба атома железа остаются высокоспиновыми в интервале температур 2-300 К.

Рисунок 52. Строение и молекулярная структура комплекса **99**.

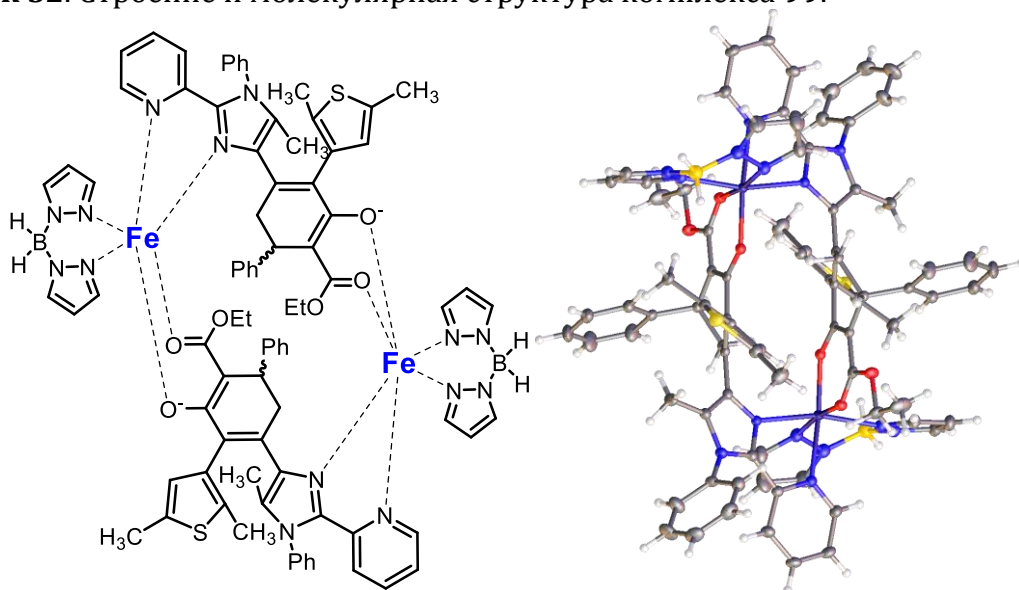
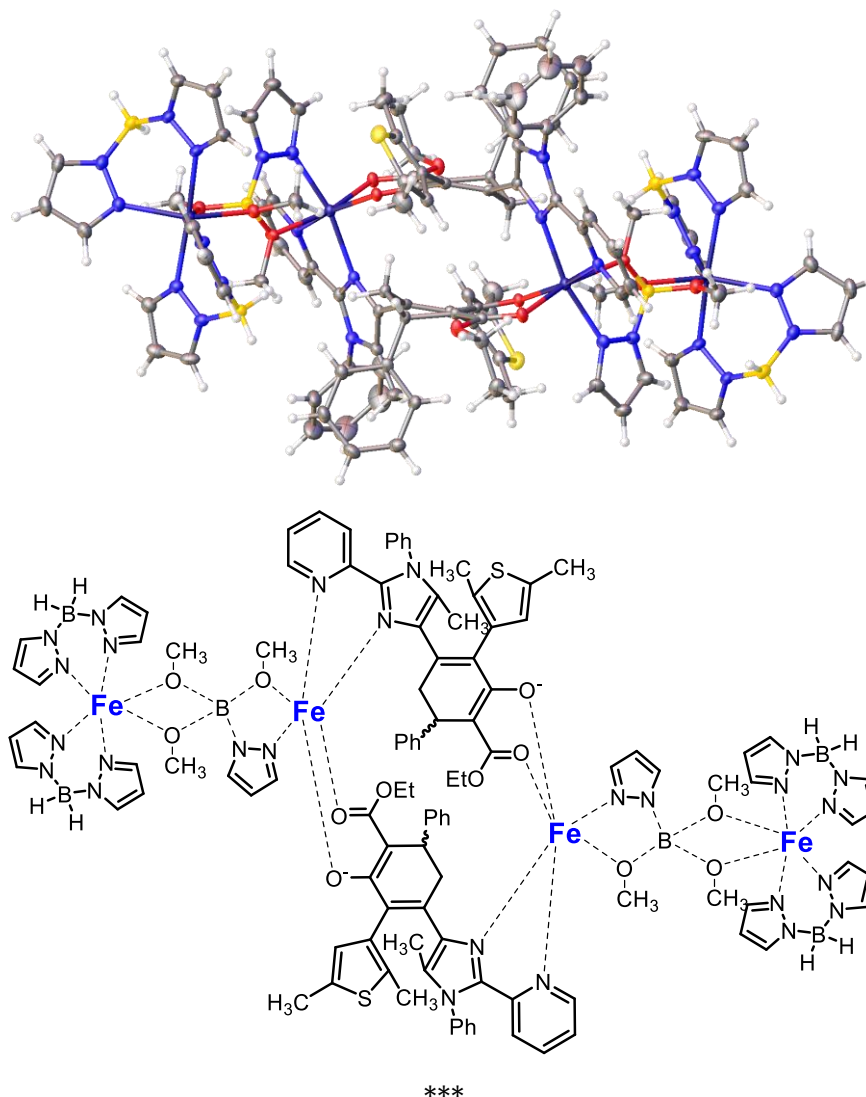


Рисунок 53. Структура и молекулярная структура комплекса **100**.



Таким образом, в данном разделе диссертации продемонстрировано новое явление, необратимая фотоперегруппировка лиганда в составе комплекса переходного металла на основе 1,2-диотропной перегруппировки ДАЭ с фенантролиновым мостиком. Также разработана новая серия фотопереключаемых лигандов, характеризующаяся хорошей фоточувствительностью и возможностью варьировать максимумы поглощения фотоизомеров.

III.5 Электронные устройства на основе несимметричных ДАЭ²⁷

В последние годы большое внимание исследователей уделяется разработке органических полевых транзисторов (OFET, organic field-effect transistor), электронными характеристиками которых можно управлять с помощью света [294][295][296][297][298]. Простейшей стратегией к получению таких устройств является механическое смешивание полупроводника и фотопереключаемого соединения в канале транзистора [32][33][299]. Изменение энергии ВЗМО (НСМО) в процессе фотоциклизации дает возможность контролировать возможность переноса дырки (электрона) с граничной орбитали проводника p-(n-)типа и, таким образом, контролировать проводимость канала транзистора [300]. В подобных устройствах переключение достигается облучением фотохромного слоя в объеме, что обычно занимает долгое время. Также такие устройства, как правило, характеризуются низкими коэффициентами переключения.

В 2015 сотрудниками группы Трошина была предложена новая концепция программирования OFET устройств, заключающаяся в переключении при одновременном действии приложенного напряжения и лазера ($\lambda = 405$ нм) [301][302]. Предварительные результаты, полученные для транзисторов на основе переключаемых спироксазина и спиропиранов, показали превосходные характеристики: высокие коэффициенты переключения (до 10^4) и быстрое программирование (до нескольких секунд). Предполагалось, что использование ряда ДАЭ с разнообразным строением позволит изучить влияние структуры фотопереключаемой молекулы на характеристики электронных устройств, выяснить механизм их работы и улучшить параметры ранее полученных транзисторов.

Для получения OFET транзисторов нового поколения были использованы несимметричные ДАЭ, синтезированные в настоящей работе: **5a,b,j**; **30c** и **8a-e,h** (Рисунок 54). Это позволило исследовать влияние эффекта карбонильной группы (**5a**, **5b**, **30c**) и природы азольного заместителя (**5a,j**, **8a-d,e,h**) на характеристики электронных устройств.

²⁷ Электронные устройства были изготовлены и изучены сотрудниками лаборатории к.х.н. П.А. Трошина (ИПХФ РАН) к.х.н. Ф.А. Обрезковым, к.х.н. Д. Д. Дашицыреновой, к.х.н. Л.А. Фроловой и А.А. Резвановой при участии проф. А.В. Куликова и к.ф.-м.н. Н.Н. Дремовой (оба - ИПХФ РАН), Dr. D. Y. Volyniuk (Kaunas University of Technology), Prof. P. Stadler, Prof. J. V. Grazulevicius и Prof. N. S. Sariciftci (vce - Johannes Kepler University Linz).

Рисунок 54

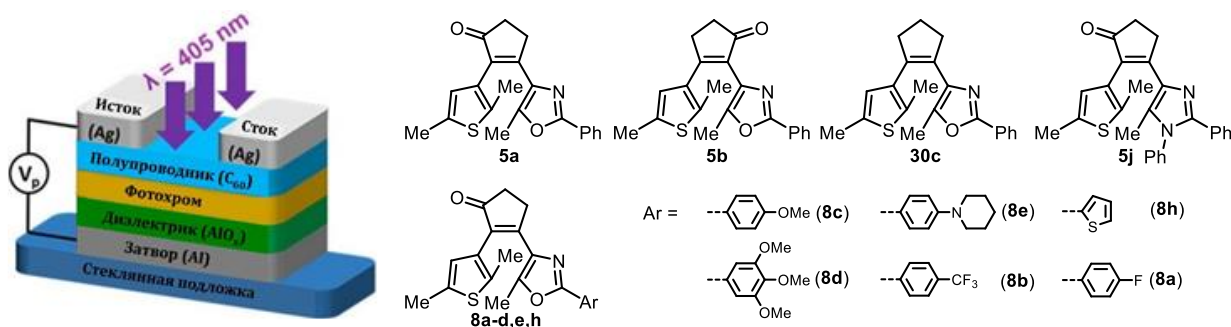


Таблица 10. Характеристики OFET устройств на основе несимметричных ДАЭ.

ДАЭ	Режим (V_P^c [В]; t_P^d [мс])	V_{GS}^e [В]	k_{sw}^f	ΔV_{TH}^g [В]
5a	П ^a (-7 В, 50 мс), С ^b (10 В, 150 мс)	1.85	$3.44 \cdot 10^1$	1.17
	П (-5 В, 1 с), С (7 В, 1 с)	-1.00	$\sim 5 \cdot 10^3$	4
5b	П (-5 В, 1 с), С (7 В, 1 с)	-1.00	$\sim 1 \cdot 10^3$	4.5
30c	П (-5 В, 1 с), С (7 В, 1 с)	2.00	$\sim 6 \cdot 10^2$	1.7
8c	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	-2.80	$4.61 \cdot 10^1$	3.83
8e	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	3.80	$2.24 \cdot 10^4$	10.63
8h	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	3.80	$2.13 \cdot 10^3$	4.34
8d	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	1.20	$1.77 \cdot 10^1$	0.60
8b	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	4.20	$4.50 \cdot 10^1$	1.26
8a	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	2.90	$2.03 \cdot 10^2$	2.92
5j	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	-0.60	$2.02 \cdot 10^2$	2.30

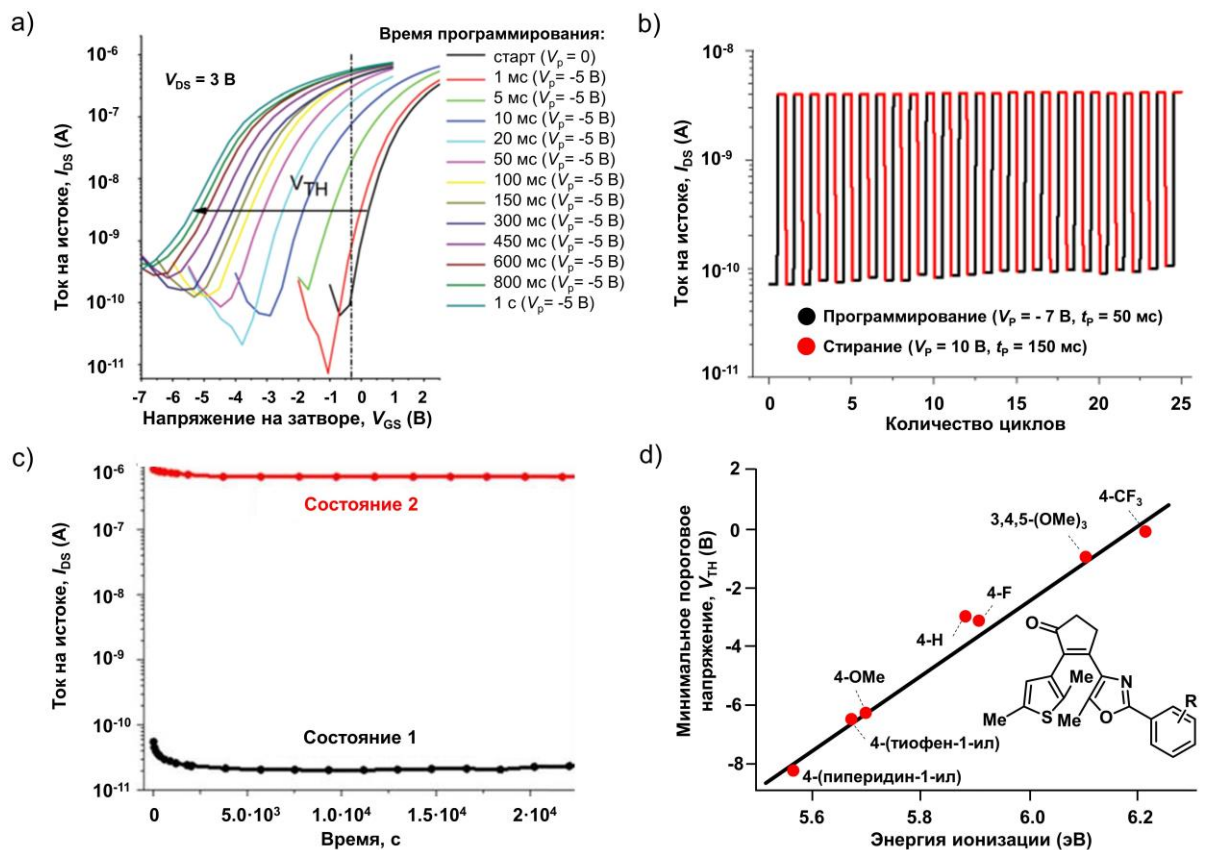
Электронные устройства имели стандартную для OFET архитектуру: стеклянную подложку; алюминиевый затвор, покрытый слоем диэлектрического AlO_x ; слой фотохромного ДАЭ толщиной 50-90 нм; слой фуллерена C_{60} толщиной около 100 нм, серебряный стоковый и истоковый электроды. Размеры канала между истоком и стоком составляли около 60 мкм x 2 мм.

III.5.1 Характеристики устройств

Принцип работы полевых транзисторов основан на управлении проводимостью канала между истоком (source) и стоком (drain) с помощью напряжения на затворе (gate). Основными параметрами работы OFET устройств являются зависимость тока на истоке (drain current) I_{DS} от приложенного напряжения на затворе (gate voltage) V_{GS} (кривые $I_{DS} - V_{GS}$: вольтамперные характеристики, ВАХ) и пороговое напряжение V_{TH} . Модулирование характеристик полученных устройств

проводилось приложением напряжения между истоком и затвором (V_P ; как правило, от -7 до 10 В) с одновременным облучением канала лазером $\lambda = 405$ нм (продолжительностью от 1 мс до 1 с); во всех экспериментах напряжение между стоком и истоком (V_{DS}) было зафиксировано на величине 3 В. Такое программирование позволяло реализовывать дискретные электронные состояния устройств, каждое из которых характеризовалось своими кривыми $I_{DS} - V_{GS}$ и величинами V_{TH} . На Рисунке 55а приведены вольтамперные характеристики устройства на основе ДАЭ **5b** до и после программирования при напряжении $V_P = -5$ В и облучении лазером от 1 мс до 1 с. Переключение ВАХ можно охарактеризовать цикличностью (на Рисунке 55b приведены эти данные для ДАЭ **8c**) и стабильностью фотоиндуцированного состояния (как правило, не менее 10^5 с, Рисунок 55с). Степень изменения электронных параметров характеризовалась окном памяти, характеризующим изменение V_{TH} при программировании, и коэффициентом переключения (модуляция тока на стоке I_{DS}) k_{sw} . Параметры устройств на основе несимметричных ДАЭ представлены в таблице 10.

Рисунок 55. ВАХ устройства на основе **5b** (а); цикличность устройства на основе **8c** (b); термическая стабильность электронных состояний устройства на основе **8e** (с); зависимость V_{TH} от энергии ионизации, найденной с помощью УФЭС (d).



Структура ДАЭ оказывает существенное влияние на характеристики фотоуправляемых OFET устройств (Таблица 10). Для всех производных циклопентенона программирование при отрицательных значениях V_p и облучении приводит к сдвигу порогового напряжения (и всей кривой $I_{ds} - V_{gs}$) в отрицательную область. Сравнение дважды несимметричных ДАЭ **5a** и **5b** показывает, что расположение карбонила оказывает существенное влияние на свойства транзисторов. OFET на основе **5b** программируются намного быстрее, чем **5a**, при лучшей стабильности фотоиндуцированного состояния. В отличие от них, устройства с **30c** программируются только при положительных значениях V_p с низкой скоростью, небольшим окном памяти (ΔV_{th}), но при этом отличаются наилучшей сохранностью нового электронного состояния во времени.

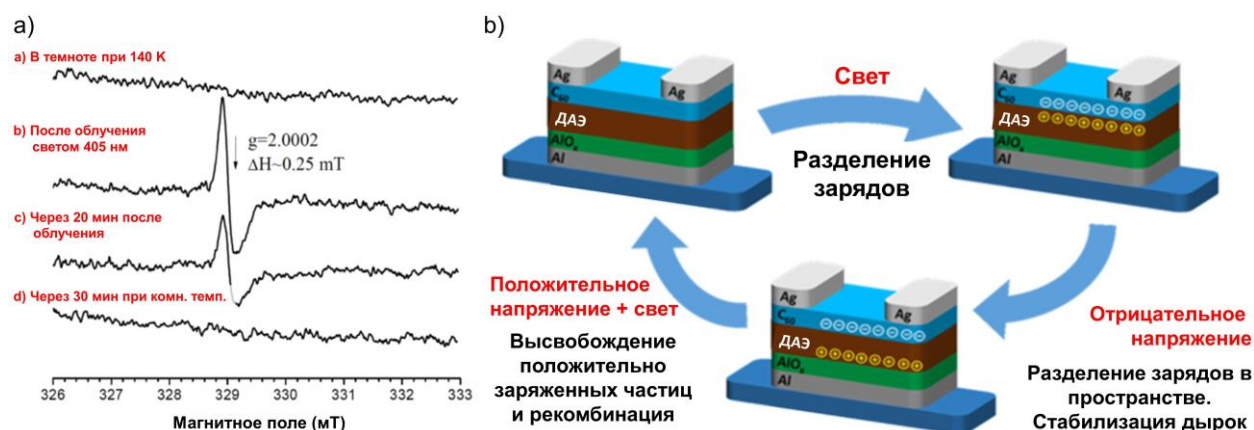
Введение различных заместителей в оксазолное кольцо ДАЭ **5a** также оказывает существенное влияние на параметры электронных устройств. Донорные заместители (соединения **8c,e,h**) обеспечивают высокие значения коэффициента переключения k_{sw} и окна памяти ΔV_{th} ; наибольшие величины зафиксированы для производного пиперидина **8e**: $2.24 \cdot 10^4$ и 10.63, соответственно. Эти ДАЭ обеспечивали также превосходные показатели стабильности и цикличности. Электроакцепторные заместители (ДАЭ **8a,b**, а также 3,4,5-триметоксифенильное производное **8d**) приводят к относительно низким значениям k_{sw} и ΔV_{th} . Понижение цикличности наблюдалось только для наиболее электродефицитного трифторметильного производного **8b**.

Экспериментальные параметры OFET устройств хорошо коррелируют с величинами энергии ионизации, найденными с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС, Рисунок 55d). Наименьшую величину энергии ионизации (5.58 В) показал ДАЭ **8e** с электронодонорной аминогруппой, наибольшую (около 6.2 В) – ДАЭ **8b** с акцепторным трифторметильным заместителем. Чем легче происходит окисление ДАЭ, тем большее количество положительно заряженных частиц образуется и стабилизируется в устройстве и тем больше сдвиг порогового напряжения в отрицательную область. Подобная зависимость подтверждается также значениями окислительных потенциалов, найденных с помощью циклической вольтамперометрии (см. далее).

III.5.2 Механизм работы OFET

Был предложен следующий механизм работы OFET устройств на основе производных циклопентенона. Под действием света происходит разделение зарядов на границе раздела слоев ДАЭ и фуллерена C_{60} (Рисунок 56b). Образующиеся при этом анион-радикалы $C_{60}^{+\bullet}$ были обнаружены с помощью ЭПР спектроскопии при 140 К (Рисунок 56a). Эти частицы стабильны при низких температурах, однако, исчезают при комнатной температуре. Приложение отрицательного напряжения приводит к дальнейшему проникновению дырок в слой ДАЭ и, возможно, слой диэлектрика. При этом образуются свободные носители заряда в канале транзистора после программирования, что обуславливает изменение электронных характеристик устройства. Приложение положительного напряжения с облучением приводит к восстановлению исходного состояния.

Рисунок 56. ЭПР спектр композита ДАЭ/ C_{60} (a) и предложенный механизм работы (b).



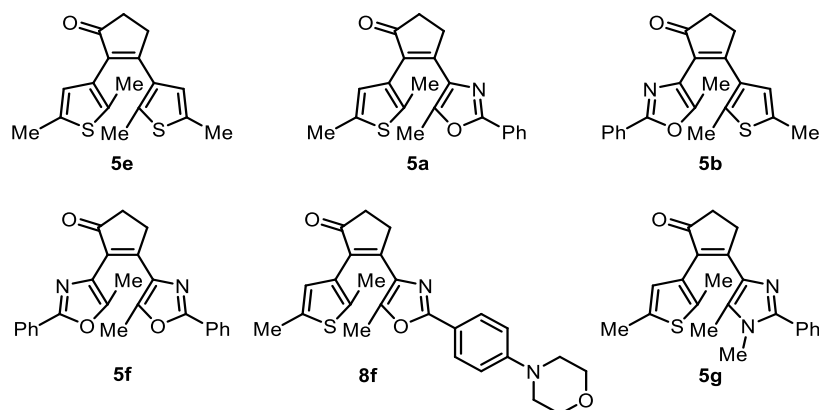
III.5.3 Электрохимические свойства ДАЭ²⁸

В свете результатов, полученных для OFET устройств, представлялось целесообразным исследовать электрохимические свойства несимметричных ДАЭ циклопентенонового ряда с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Кроме определения окислительно-восстановительных свойств ДАЭ (имеющих определяющее влияние на работу электронных устройств), ЦВА позволил впервые исследовать возможность электрохимической циклизации ДАЭ на основе циклопентенона [128][303], и оценить абсолютное положение уровней граничных орбиталей ВЗМО и НСМО [274]. Были исследованы ДАЭ на основе циклопентенона

²⁸ Совместно с лабораторией Prof. S. Hecht (Humboldt-Universität zu Berlin).

(**5a,b,e,f,g** и **8f**), использованные в получении OFET устройств или их близкие аналоги, (Таблица 11).

Таблица 11. Окислительно-восстановительные потенциалы ДАЭ.

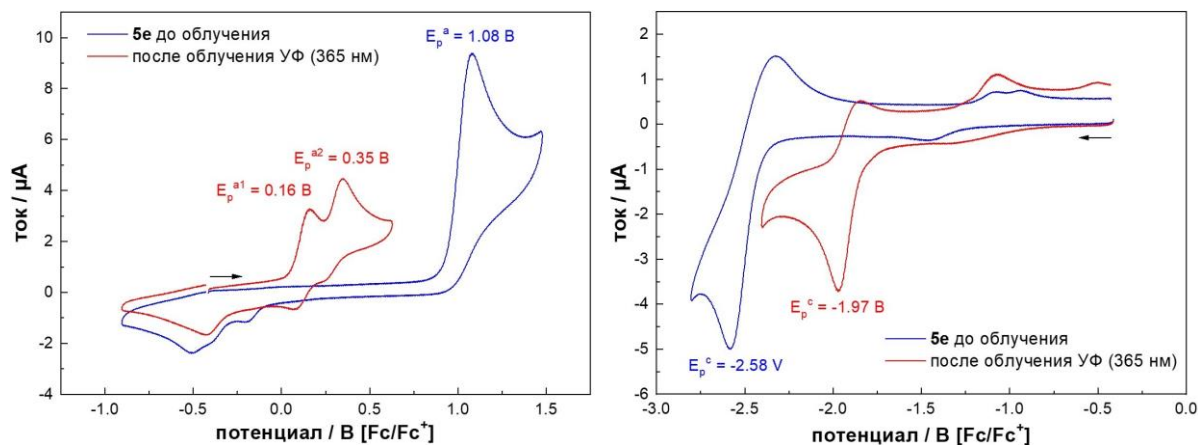


ДАЭ ^a	Исходный изомер А			Фотоиндуцированный изомер В			
	E_{p^a} [В] ($E_{ВЗМО}$ [эВ] ^b)	E_{p^c} [В] ($E_{НСМО}$ [эВ] ^b)	$\Delta E_{НСМО-ВЗМО}$ [эВ]	$E_{p^{a1}}$ [В] ($E_{ВЗМО}$ [эВ] ^b)	$E_{p^{a2}}$ [В]	E_{p^c} [В] ($E_{НСМО}$ [эВ] ^b)	$\Delta E_{НСМО-ВЗМО}$ [эВ]
5e	1.08 (-5.88)	-2.58 (-2.22)	3.66	0.16 (-4.96)	0.35	-1.97 (-2.83)	2.13
5a	1.00 (-5.80)	-2.56 (-2.24)	3.56	0.37 (-5.17)	0.52 ^d	-1.89 (-2.91)	2.26
5b	1.05 (-5.85)	-2.51 (-2.29)	3.56	0.32 (-5.12)	0.51	-1.76 (-3.04)	2.08
5f	1.01 (-5.81)	-2.53 (-2.27)	3.54	0.56 (-5.36)	-	-1.71 (-3.09)	2.27
8f	0.55 (-5.35)	-2.48 (-2.32)	3.03	0.16 (-4.96)	-	-1.94 (-2.86)	2.10
5g	0.70 (-5.50)	- ^c	-	-0.01 (-4.79)	0.17	-2.05 (-2.75)	2.04

^a В качестве внешнего стандарта использована пара ферроцен / ферроцений. ^b Рассчитано по уравнению: $E_{ВЗМО/НСМО} = -eE_{p^{a1/c1}} - 4.8$ эВ. ^c Восстановление не детектируется до -2.5 В. ^d Плечо (оценка).

ДАЭ с двумя тиофеновыми заместителями **5e** показал необратимое двухэлектронное окисление при 1.08 В без признаков окислительной циклизации (Рисунок 57). По сравнению с родственными производными циклопентена [130], окислительный потенциал **5e** больше на 0.1–0.3 В, что является следствием присутствия карбонильной группы. Фотоизомер **5e-В** показал два пика в анодной области при значительно меньших потенциалах (0.16 и 0.35 В), что свидетельствует о неэквивалентности фрагментов дигидротиофена и сдвигу ВЗМО в сторону больших энергий. В процессе фотоциклизации, восстановительный пик **5e** сдвигается с -2.58 В до -1.97 В, что свидетельствует об уменьшении энергии НСМО.

Рисунок 57. Циклическая вольтамперометрия ДАЭ **5e**.



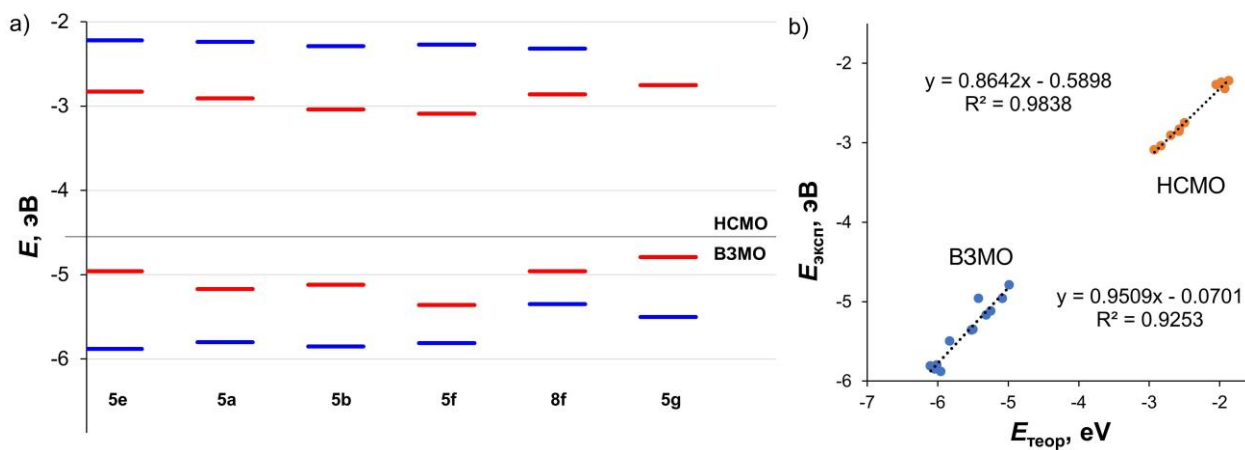
Сравнение «дважды» несимметричных соединений **5a** и **5b** показало наибольшее влияние положения карбонильной группы на восстановительный потенциал фотоиндуцированного изомера (для **5b-B** величина E_p^c меньше на 0.13 В, чем для **5a-B**), показывающее понижение энергии НСМО и уменьшение величины $\Delta E_{\text{НСМО-ВЗМО}}$, наблюдаемое экспериментально (батохромный сдвиг максимума поглощения **5b-B**). Приблизительно равные значения окислительных потенциалов E_p^a ДАЭ **5a/5b** соответствуют похожим значениям k_{SW} и ΔV_{TH} соответствующих OFET устройств (Таблица 10). Донорные заместители в ДАЭ **8f** и **5g** способствуют уменьшению окислительных потенциалов и увеличению энергий ВЗМО как открытого, так и фотоиндуцированного изомеров. Это полностью соответствует результатам исследований OFET устройств на основе аналогов **8e** и **5j**, которые показали наилучшие характеристики k_{SW} и ΔV_{TH} благодаря относительно стабилизированным катион-радикалам. В целом, окислительная циклизация не была обнаружена ни для одного из исследованных ДАЭ. Очевидно, данный механизм не является основой для функционирования вышеописанных OFET устройств.

Модуляция энергетических уровней граничных орбиталей с помощью обратимой фотоциклизации является важным условием для использования ДАЭ в процессах переноса заряда и электрона в устройствах молекулярной электроники и фотоники [32][274][300]. Метод циклической вольтамперметрии позволяет оценить абсолютную энергию ВЗМО и НСМО [304]. На Рисунке 58а представлены энергии граничных орбиталей несимметричных ДАЭ, измеренные с помощью данного подхода.²⁹ Изменение природы гетероциклических заместителей при циклопентеноновом мостике позволяет варьировать эти параметры как для

²⁹ Вычисление проводилось с помощью уравнения $E_{\text{ВЗМО/НСМО}} = -e \cdot E_p^{a1/c1} - 4.8 \text{ eV}$.

исходных, так и фотоиндуцированных изомеров, в довольно широких пределах. Экспериментально полученные значения энергий граничных орбиталей были подтверждены с помощью DFT расчетов на уровне теории B3LYP/6-311+G(d,p) и наблюдалась хорошая корреляция экспериментальных и расчетных значений (Рисунок 58b). В целом, природа ароматических заместителей оказывает влияние на положение уровней граничных орбиталей и подбор заместителей в несимметричных ДАЭ позволит направленно получать материалы с требуемыми свойствами.

Рисунок 58. Энергии граничных орбиталей ряда ДАЭ (эксперимент, а) и корреляция между экспериментом и данными DFT расчетов (b).



IV. Выводы

- 1) Впервые выполнено систематическое исследование синтетических возможностей этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов. Разработаны удобные методы синтеза ди- и триарилзамещенных циклопентенонов и циклогексенонов и синтезирован широкий ряд ранее неизвестных светочувствительных ДАЭ, содержащих в качестве ароматических остатков производные тиофена, бензола, оксазола, тиазола, имидазола, пиразола и т.д.
- 2) Впервые исследована кислотнo-катализируемая циклизация триарилзамещенных дивинилкетонoв и показано, что реакция может протекать по двум направлениям в зависимости от природы α -арильного остатка: электронодефицитные заместители способствуют протеканию реакции Назарова, тогда как дивинилкетонoны с электроноизбыточными остатками подвергаются внутримолекулярной циклизации по механизму электрофильного ароматического замещения.
- 3) Впервые описан процесс окислительной димеризации этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов с образованием производных циклопентенoна. На основе этой реакции предложен новый легкодоступный фотохромный диарилэтен-«предшественник», вступающий в разнообразные химические превращения, интересные для получения соединений с заданными свойствами.
- 4) Систематически исследованы восстановления карбонильной группы в ДАЭ циклоалкенонового ряда и предложен новый подход к фотоактивным производным циклопентена и циклогексена на основе реакции ионного гидрирования.
- 5) Впервые проведено комплексное исследование строения и спектрально-кинетических характеристик несимметричных фотоактивных ДАЭ. Выявлены закономерности, позволяющие управлять важными свойствами фотоуправляемых молекул.
- 6) Обнаружено новое фотохимическое превращение: скелетная перегруппировка ДАЭ в производные нафталина и бензоаннелированных гетероциклов. Показано, что реакция носит общий характер и в нее вступают соединения на основе бензола и пятичленных гетероциклов (тиофен, оксазол, имидазол, тиазол, индол и т.д.). На основе этой реакции предложен метод бензоаннелирования ароматических гетероциклов.

- 7) С помощью флеш-фотолиза и квантово-химических расчетов исследованы механистические аспекты фотоиндуцированной перегруппировки ДАЭ и найдено, что движущей силой процесса являются подвижность атома водорода в первичном интермедиате и восстановление ароматичности.
- 8) Разработаны новые функциональные фотохромы на основе несимметричных ДАЭ (флуорофоры и лиганды), характеризующиеся эффективным переключением между двумя состояниями.
- 9) Реализовано управление кето-енольной таутомеризацией β -кетозфира посредством обратимой фотоциклизации ДАЭ. Изучены кинетические характеристики данного процесса и определены факторы, способствующие стабилизации енольного таутомера.
- 10) Впервые продемонстрировано, что формальная 1,2-диотропная перегруппировка ДАЭ является эффективным фотохимическим превращением. Показано, что в случае ДАЭ на основе фенантролина она может быть использована для необратимого изменения свойств комплексов переходных металлов с помощью света.
- 11) На основе несимметричных ДАЭ циклопентенонового ряда сотрудниками ИПХФ РАН разработаны OFET-транзисторы нового поколения, характеризующиеся быстрым программированием, высокими коэффициентами переключения и стабильностью дискретных электронных состояний.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

- Этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноаты – универсальные строительные блоки для синтеза несимметричных α,β -диарилзамещенных циклопентенонов и циклогексенонов.
- «Двойная» несимметричность структуры фотоактивных ДАЭ циклоалкенонового ряда – инструмент для поиска новых фотохимических реакций и необычных эффектов.
- Несимметричные ДАЭ на основе циклопентенона и циклогексенона – основа функциональных переключателей и материалов на их основе.
- Каскадная фотоперегруппировка ДАЭ – новая синтетически привлекательная фотохимическая реакция, приводящая к функционально замещенным нафталинам и бензоаннелированным гетероциклам.

V. Экспериментальная часть

Копии спектров ^1H и ^{13}C ЯМР, а также (для ряда соединений) 2D ЯМР (NOESY, COSY, HSQC, HMBC) с полным соотношением сигналов и масс-спектров высокого разрешения для полученных соединений доступны в сети Интернет:

Соединения	Ссылка
5a,b,f; 29a,b,f; 37c,d	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo500177k (https://ndownloader.figstatic.com/files/3942319)
6a,b,l,m,q; 30a; 20q; 54, 57, 58	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol502073t (https://ndownloader.figstatic.com/files/3893692)
55b-e, 56b-e	https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.joc.7b01587 (https://ndownloader.figstatic.com/files/9070660)
5g-j	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S00404039150132 10 (https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0040403915013210-mmc1.doc)
5c,l,m; 6p; 30; 34	https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/RA/C6RA11791K (https://www.rsc.org/suppdata/c6/ra/c6ra11791k/c6ra11791k1.pdf)
5n; 87	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S13861425183049 79 (https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1386142518304979-mmc1.docx)
6e-k,r,n; 59,60a; 88; 89	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.joc.5b02237 (https://ndownloader.figstatic.com/files/3740044)
6s, 60b, 61-78, 81a,b; 83, 84	https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2019/OB/C9OB00690G (https://www.rsc.org/suppdata/c9/ob/c9ob00690g/c9ob00690g1.pdf)
81c,d; 85a-c	https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/pp/c8pp00507a (https://www.rsc.org/suppdata/c8/pp/c8pp00507a/c8pp00507a1.pdf)
79-80	https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.orglett.9b03780 (https://ndownloader.figstatic.com/files/18705911)

Соединения	Ссылка
8а-с,е	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959943614001126 26 (https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0959943614001126-mmc1.pdf)
4с,е; 10-13	https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0039-1689926 (https://www.thieme-connect.de/media/synlett/201911/supmat/sup_st-2019-k0160-l_10-1055_s-0039-1689926.pdf)
14i-k, 15b-i, 15k-o, 16i-k, 17b-i, 17k-o	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.orglett.6b03023 (https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.orglett.6b03023/suppl_file/ol6b03023_si_001.pdf)
19a, 20a, 93a,b	https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.orglett.9b04376 (https://ndownloader.figstatic.com/files/20719377)
19b,e-h; 20b,e-h; 31	https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.joc.6b02665 (https://ndownloader.figstatic.com/files/7426483)
19j-t; 20l; 21j-t; 22l	https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0036-1588908 (https://www.thieme-connect.de/media/synthesis/201706/supmat/sup_ss-2016-z0605-op_10-1055_s-0036-1588908.pdf)
19i, 20i, 5k, 30j, 98	https://www.beilstein-journals.org/bjoc/articles/15/235 (https://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/supplementary/1860-5397-15-235-S1.pdf)
26, 35-44	https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.orglett.7b02143 (https://ndownloader.figstatic.com/files/9039709)
45-50	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040403917315083 83 (https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0040403917315083-mmc1.pdf)
95	https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/tc/d1tc00761k (https://www.rsc.org/suppdata/d1/tc/d1tc00761k/d1tc00761k1.pdf)

Общая часть. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировались на приборах Bruker AM300 (300 и 75 МГц, соответственно), Bruker AV400 (400 и 101 МГц, соответственно), Bruker AV600 (600 и 151 МГц, соответственно) и Bruker AC200 (200 МГц) с использованием дейтерированных растворителей (CDCl_3 , DMCO-d_6 , CD_3CN , толуол- d_8). Масс-спектры регистрировали на приборе Kratos (70 eV) с прямым вводом образца в ионный источник, масс-спектры высокого разрешения – на приборе Bruker maXis методом электрораспылительной ионизации (ESI). Температуры плавления измеряли на нагревательном столике Voetius и не корректировали. Инфракрасные спектры снимали на спектрометре Specord M82 в таблетках KBr или растворах сухого CHCl_3 . Элементный анализ проводили на автоматическом анализаторе PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer.

В работе использовали коммерчески доступные реагенты и растворители зарубежного и отечественного производства. Ход реакций контролировали методом ТСХ, проявление осуществляли УФ светом. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле марки Merck (0.060–0.200). Этил-4-гетеро(арил)-3-оксобутаноаты были синтезированы по ранее описанной методике [93]. Соединения **5e**, **6c**, **6d**, **92b**, **92c** [63], **94** [283], **14h**, **16h** [103] были описаны ранее.

Препаративное облучение УФ светом проводили лампами марки Vilber Lourmat (365 нм, 2×6 или 2×8 Вт) в флаконах пенициллиновых (виалах) объемом 12 мл. Облучение **94** и **96** проводили в колбах из кварцевого стекла лампами марки Herolab (313 и 365 нм, 4×15 Вт). В качестве источника видимого света использовалась ртутная лампа высокого давления, из сплошного спектра которой нужные участки выделялись с помощью светофильтров 436 и 517 нм, а также LED лампы синего, зеленого и красного диапазонов.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметрах Флюорат-02 Панорама и Shimadzu UV 3600 в кварцевых кюветах (длина оптического пути 1 см).

Квантовые выходы фотореакций определялись с помощью описанных методов [305][306][307]. Для определения интенсивности света использовались химические актинометры: 1,2-бис(2-метил-1-бензотиофен-3-ил) перфторциклопентен в гексане (длины волн 313 и 517 нм) и азобензол в метаноле (длина волны 436 нм). Квантовые выходы флуоресценции были измерены с использованием раствора хинин бисульфата в 0.5 М H_2SO_4 как химического актинометра [308].

Измерение магнитной восприимчивости твердых образцов проводилось на магнетометре Quantum Design MPMS 3.³⁰ Измерение проводилось в капсуле из поликарбоната в температурном диапазоне 2–300 К в приложенном магнитном поле 0.1 Т при скорости нагревания/охлаждения 2 К/мин с интервалами 5 К. Спектроскопия ЯМР по Эвансу комплекса **97** в проводилась в смеси толуол:толуол-*d*₈:ТМС в инертной атмосфере (перчаточный бокс). Раствор комплекса переносили в капилляр, герметично запаивали и помещали в ампулу ЯМР, содержащую аналогичную смесь растворителей. Снимали спектр ЯМР полученного образца и получали сдвиг сигнала ТМС, обусловленный наличием в растворе парамагнитной компоненты. Значение молярной магнитной восприимчивости χ вычисляли по известной методике [309]. Мёссбауэровская спектроскопия проводилась на спектрометре с переменным постоянным ускорением γ -источника (⁵⁷Co/Rh, 1.8 ГБк).

Циклическая вольтамперометрия была выполнена на потенциостате PG310 USB (НЕКА Elektronik). Использовалась трехэлектродная схема в неразделенной ячейке, снабженной платиновым диском ($d = 1$ мм) в качестве рабочего электрода, платиновой пластиной в качестве противоэлектрода, и каломельного электрода сравнения. Измерения проводились в растворах ацетонитрила (очищался выдерживанием над гидридом кальция с последующей перегонкой) с концентрацией 1×10^{-3} М, содержащих 0.1 М Вu₄NPF₆ со скоростью сканирования $dE/dt = 1$ В/с. Результаты представлены относительно пары ферроцен / ферроцений в качестве внешнего стандарта.

Квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности (DFT) проводились с использованием пакета программы Gaussian 09.³¹ Соответствие оптимизированных структур минимумам на поверхностях потенциальной энергии проверялось анализом колебательных частот. Переходные состояния обладали одной мнимой колебательной частотой.

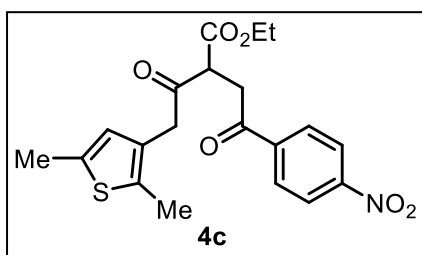
³⁰ Подробности измерения магнитных свойств комплексов **96** и **97** доступны по ссылке: <https://www.rsc.org/suppdata/d1/tc/d1tc00761k/d1tc00761k1.pdf>

³¹ Gaussian 09, Версия A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

V.1 Эксперимент к разделу III.1.1

Синтез 1,4-дикетонов 4. К раствору кетоэфира **2** (1.5 ммоль) в сухом бензоле (5 мл), прибавляли натрий (36 мг, 1.6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч и прибавляли 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-он **3** (1.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 ч, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир/этилацетат 10:1).

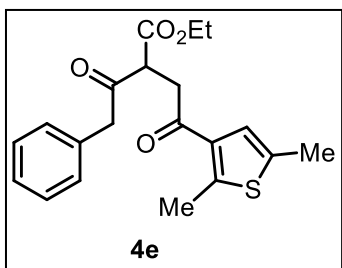
Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-(2-(4-нитрофенил)-2-оксоэтил)-3-



оксобутаноат (4с). Выход 91% (0.60 г). Желтое твердое вещество, т. пл. 106-107 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.31 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 2.32 (с, 3H), 2.39 (с, 3H), 3.53 (дд, *J* = 18.4, 5.1 Гц, 1H), 3.72 (дд, *J* = 18.4, 8.4 Гц, 1H), 3.94 (с, 2H), 4.23 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 4.31 (дд, *J* = 8.4, 5.1 Гц,

1H), 6.51 (с, 1H), 8.13 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 8.32 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.0, 14.1, 15.1, 38.1, 42.7, 52.2, 62.1, 123.9 (2C), 127.3, 128.1, 129.2 (2C), 133.8, 135.8, 140.5, 150.5, 168.4, 195.8, 201.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₀H₂₂NO₆S 404.1162, найдено 404.1159.

Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-оксо-2-(2-фенилацетил)бутаноат (4е).



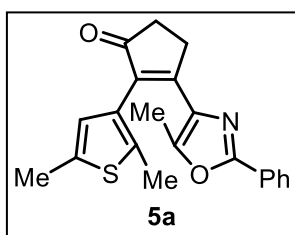
Выход 51% (0.27 г). Светло-коричневое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.28 (т, *J* = 7.2 Гц, 1H), 2.41 (с, 3H), 2.65 (с, 3H), 3.37 (дд, *J* = 18.2, 5.6 Гц, 1H), 3.52 (дд, *J* = 18.2, 8.1 Гц, 1H), 4.09 (д, *J* = 3.1 Гц, 2H), 4.19 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 4.28 (дд, *J* = 8.1, 5.6 Гц, 1H), 7.06 (с, 1H), 7.22-7.37 (м, 5H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ =

14.0, 14.9, 16.0, 40.5, 49.8, 52.6, 61.7, 125.9, 127.1, 128.5 (2C), 129.8 (2C), 133.6, 134.6, 135.4, 148.0, 168.9, 192.7, 202.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₀H₂₃O₄S 359.1312, найдено 359.1312.

2,3-Диарилциклопент-2-ен-1-оны 5-8 (модифицированная методика [63]).

К раствору кетозэфира **2** (2.5 ммоль) в сухом бензоле (10 мл) прибавляли мелко нарезанный натрий (60 мг, 2.63 ммоль), полученную смесь перемешивали 3 часа, прибавляли 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-он **3** (2.5 ммоль) и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (2 × 100 мл), растворитель отгоняли в вакууме. Остаток растворяли в этаноле (12 мл), прибавляли раствор КОН (0.7 г, 12.5 ммоль) в воде (9.3 мл), реакционную смесь кипятили 2-4 часа (ТСХ контроль), охлаждали, выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 40 мл), объединенные органические фазы промывали водой (2 × 100 мл), сушили над хлоридом кальция и упаривали. Остаток очищали колоночной хроматографией и перекристаллизовывали из этанола.

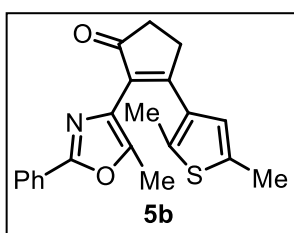
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)циклопент-2-ен-



1-он (5a). Выход 0.35 г (40%), белый порошок, т. пл. 174-176 °С.

¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.85 (с, 3H), 2.07 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 2.63-2.70 (м, 2H), 3.10-3.18 (м, 2H), 6.54 (с, 1H), 7.43-7.52 (м, 3H), 7.98-8.07 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.2, 14.4, 15.3, 29.3, 34.5, 126.2, 126.8, 127.1, 128.8, 129.0, 130.4, 133.3, 135.2, 135.5, 136.3, 149.0, 160.4, 161.4, 207.8. ИК (KBr), см⁻¹: 3061, 2920, 2859, 1696, 1630, 1580, 1561, 1482, 1447, 1404, 1380, 1263, 1188, 1143. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 349 (70) [M]⁺, 334 (20), [M-CH₃]⁺. Вычислено для C₂₁H₁₉NO₂S: C, 72.18; H, 5.48; N, 4.01. найдено: C, 72.03; H, 5.36; N, 4.06.

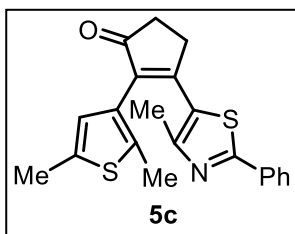
3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)циклопент-2-ен-



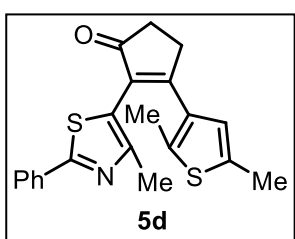
1-он (5b). Выход 0.28 г (32%), серые кристаллы. Т. пл. 176-178

°С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.07 (с, 3H), 2.09 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.62-2.71 (м, 2H), 2.94-3.04 (м, 2H), 6.64 (с, 1H), 7.34-7.44 (м, 3H), 7.90-8.00 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.1, 15.0, 15.1, 31.5, 35.0, 125.3, 126.3, 127.7, 128.6, 129.0, 129.9, 131.9, 133.4, 136.8, 137.3, 147.5, 160.2, 167.8, 206.8. ИК (KBr), см⁻¹: 2960, 2908, 2853, 1701, 1639, 1595, 1556, 1483, 1434, 1323, 1260, 1120, 1063. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 349 (25) [M]⁺, 244 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₂₀NO₂S: 350.1209; найдено: 350.1207.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(4-метил-2-фенилтиазол-5-ил)циклопент-2-ен-1-он (5c).

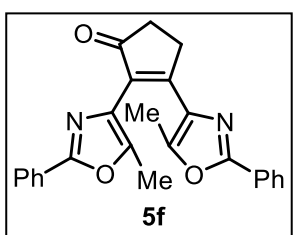


Выход 0.29 г (32%), светло-красные кристаллы, т. пл. 142-144 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.04 (с, 3H), 2.33 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 2.65-2.74 (м, 2H), 3.07-3.20 (м, 2H), 6.45 (с, 1H), 7.37-7.50 (м, 3H), 7.83-7.94 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.3, 15.4, 18.1, 31.6, 34.8, 126.2, 126.7, 128.1, 128.4, 129.1, 130.6, 133.1, 136.2, 136.9, 137.1, 154.5, 160.0, 168.8, 206.6. ИК (KBr), cm^{-1} : 2919, 1690, 1606, 1374, 1287, 1188, 763, 692. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 365 (100, $[\text{M}]^+$), 350 (60, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NOS}_2$: 366.0981; найдено: 366.0971.



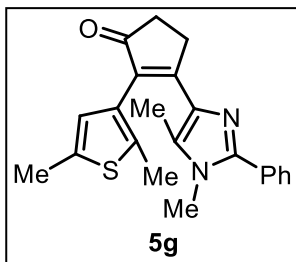
Выход 0.24 г (26%), желтые кристаллы, т. пл. 161-163 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.98 (с, 6H), 2.40 (с, 3H), 2.64-2.77 (м, 2H), 2.96-3.09 (м, 2H), 6.61 (с, 1H), 7.32-7.48 (м, 3H), 7.85-8.00 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 15.0, 15.1, 16.6, 31.3, 34.6, 124.7, 126.3, 126.4, 126.5, 128.8, 128.9, 129.8, 133.6, 133.7, 137.5, 151.9, 167.1, 206.3. ИК (KBr), cm^{-1} : 2964, 2903, 1700, 1607, 1434, 1311, 1281, 1119, 1003, 764, 694. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 365 (100, $[\text{M}]^+$), 350 (35, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NOS}_2$: 366.0981; найдено: 366.0977.

2,3-Бис(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (5f).



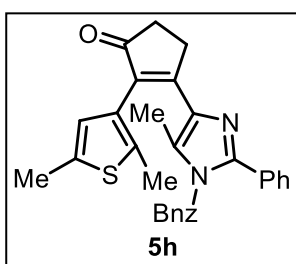
Выход 0.33 г (33%), светло-красные кристаллы. Т. пл. 142-144 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.12 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 2.67-2.74 (м, 2H), 3.16-3.23 (м, 2H), 7.38-7.49 (м, 6H), 7.94-8.03 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.5, 12.3, 29.7, 34.6, 126.2, 126.3, 127.1, 127.6, 128.7, 128.8, 128.8, 130.0, 130.4, 131.2, 133.1, 147.7, 149.3, 160.1, 160.3, 163.3, 206.9. ИК (KBr), cm^{-1} : 3066, 2912, 2852, 1697, 1650, 1601, 1559, 1487, 1333, 1203, 1065, 1023. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (100), $[\text{M}]^+$, 381 (30), $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$: 397.1547; найдено: 397.1541.

3-(1,5-Диметил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-2-(2,5-диметилтиофен-3-



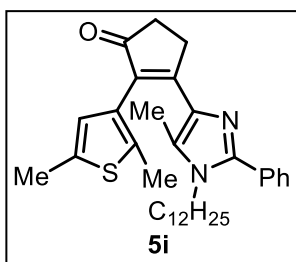
ил)циклопент-2-ен-1-он (**5g**). Выход 0.19 г (21%), белые кристаллы, т. пл. 189-191 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.68 (с, 3H), 2.02 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.59-2.68 (м, 2H), 3.17-3.26 (м, 2H), 3.55 (с, 3H), 6.57 (с, 1H), 7.42-7.55 (м, 3H), 7.59-7.67 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 9.7, 14.3, 15.2, 29.9, 32.0, 34.6, 125.4, 127.0, 127.6, 128.3, 128.6, 128.9, 129.3, 133.2, 134.2, 134.5, 135.7, 148.3, 165.5, 208.3. ИК (KBr), см⁻¹: 2961, 2917, 1687, 1615, 1564, 1398, 1256, 698. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 362 (80, [M]⁺), 347 (100, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₂₃N₂OS: 363.1526; найдено: 363.1525.

3-(1-Бензил-5-метил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-2-(2,5-диметилтиофен-3-



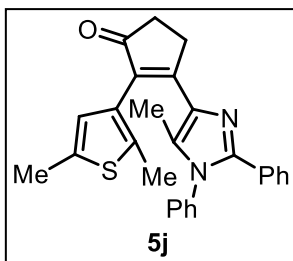
ил)циклопент-2-ен-1-он (**5h**). Выход 0.27 г (25%), Желтое твердое вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.51 (с, 3H), 2.06 (с, 3H), 2.33 (с, 3H), 2.59-2.69 (м, 2H), 3.19-3.27 (м, 2H), 5.13 (с, 2H), 6.52 (с, 1H), 6.93 (д, *J* = 6.8 Гц, 2H), 7.30-7.44 (м, 6H), 7.49-7.57 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 9.8, 14.4, 15.3, 30.0, 34.7, 48.1, 125.6, 127.0, 127.9, 128.8, 128.9, 129.2, 129.4, 129.9, 130.0, 134.1, 134.8, 135.9, 136.2, 148.8, 208.7. ИК (KBr), см⁻¹: 2919, 2855, 1690, 1618, 1561, 1453, 1403, 1254, 1142, 810, 731, 697. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 438 (40, [M]⁺), 423 (70, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₈H₂₇N₂OS: 439.1839; найдено: 439.1833.

3-(1-Додецил-5-метил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-2-(2,5-диметилтиофен-3-



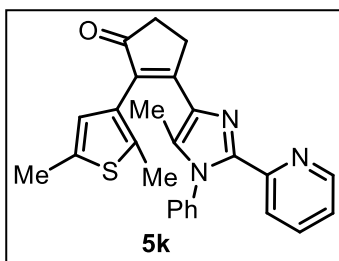
ил)циклопент-2-ен-1-он (**5i**). Выход 0.28 г (22%), Желтое твердое вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.89 (т, *J* = 6.5 Гц, 3H), 1.07-1.37 (м, 18H), 1.46-1.59 (м, 2H), 1.65 (с, 3H), 2.00 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.58-2.68 (м, 2H), 3.15-3.24 (м, 2H), 3.85 (т, *J* = 7.5 Гц, 2H), 6.58 (с, 1H), 7.42-7.53 (м, 3H), 7.54-7.61 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 9.9, 14.2, 14.4, 15.3, 22.8, 26.4, 29.0, 29.4, 29.5, 29.7, 30.0, 30.4, 32.0, 34.8, 44.6, 127.2, 128.8, 129.2, 129.4, 134.7, 135.9, 148.2, 208.3. ИК (KBr), см⁻¹: 2923, 2853, 1694, 1619, 1565, 1444, 1404, 1254, 1142, 1078, 772, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 516 (35, [M]⁺), 501 (100, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₃₃H₄₅N₂OS: 512.3247; найдено: 512.3246.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(1,2-дифенил-5-метил-1*H*-имидазол-4-



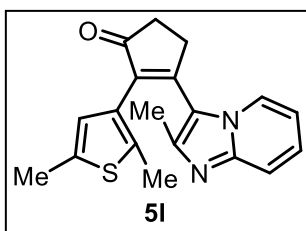
ил)циклопент-2-ен-1-он (5j). Выход 0.37 г (35%), белые кристаллы, т. пл. 176-177 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.46 (с, 3H), 2.06 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.64-2.72 (м, 2H), 3.22-3.34 (м, 2H), 6.61 (с, 1H), 7.08-7.14 (м, 2H), 7.20-7.26 (м, 3H), 7.32-7.40 (м, 2H), 7.41-7.48 (м, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.4, 14.5, 15.3, 29.9, 34.8, 127.2, 127.9, 128.3, 128.4, 128.5, 128.6, 129.2, 129.8, 130.2, 131.3, 133.9, 134.7, 134.9, 135.9, 136.9, 147.5, 165.1, 208.4. ИК (KBr), cm^{-1} : 2962, 2915, 1692, 1618, 1497, 1444, 1396, 1262, 1096, 1076, 1025, 802, 696. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 424 (65, $[\text{M}]^+$), 409 (100, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OS}$: 425.1682; найдено: 425.1671.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-1-фенил-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-



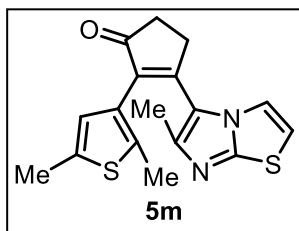
имидазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (5k). Выход 46% (0.49 г). Светло-серое твердое вещество, т. пл. 163-165 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.45 (с, 3H), 2.06 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.63-2.72 (м, 2H), 3.25-3.33 (м, 2H), 6.58 (с, 1H), 7.06-7.16 (м, 3H), 7.37-7.45 (м, 3H), 7.60-7.67 (м, 1H), 7.79 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 8.29 (д, J = 4.6 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.3, 14.4, 15.2, 29.8, 34.7, 122.7, 123.2, 127.0, 127.5 (2C), 128.5, 129.2 (2C), 129.7, 132.4, 134.1, 134.7, 135.0, 135.8, 136.2, 137.5, 146.1, 148.8, 149.2, 164.8, 208.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$ 426.1635; найдено 426.1613.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(2-метилимидазо[1,2-*a*]пиридин-3-



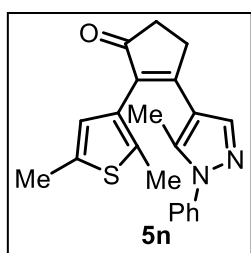
ил)циклопент-2-ен-1-он (5l). Выход 0.27 г (34%). Желтое твердое вещество, т. пл. 161-163 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.54 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 2.55 (с, 3H), 2.67-2.77 (м, 2H), 3.12-3.26 (м, 2H), 6.45-6.57 (м, 2H), 7.15 (м, 1H), 7.30 (д, J = 6.9 Гц, 1H), 7.50 (д, J = 8.9 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.7, 15.1, 15.8, 29.9, 34.8, 111.8, 116.5, 118.4, 125.2, 125.5, 128.9, 134.2, 136.0, 136.9, 145.5, 145.9, 156.0, 206.5. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 322 (100, $[\text{M}]^+$), 307 (35, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OS}$: 323.1213; найдено: 323.1211.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(6-метилимидазо[2,1-*b*][1,3]тиазол-5-



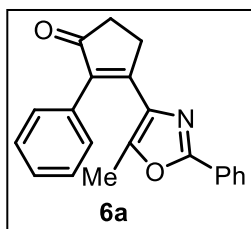
ил)циклопент-2-ен-1-он (**5m**). Выход 0.16 г (20%). Желтое твердое вещество, т. пл. 157-158 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.72 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.50 (с, 3H), 2.58-2.75 (м, 2H), 3.06-3.23 (м, 2H), 6.44 (д, J = 4.2 Гц, 1H), 6.53 (д, J = 4.2 Гц, 1H), 6.61 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.8, 15.2, 16.5, 29.7, 34.6, 111.1, 119.8, 126.2, 128.9, 132.1, 136.0, 137.2, 147.8, 151.5, 156.0, 206.4. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 (100, $[\text{M}]^+$), 313 (15, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OS}_2$: 329.0777; найдено: 329.0775.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)циклопент-



2-ен-1-он (**5n**). Выход 21% (0.18 г), белые иглы, т. пл. 119-122 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.00 (с, 3H), 2.05 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 2.63-2.70 (м, 2H), 3.02-3.10 (м, 2H), 6.50 (с, 1H), 7.34-7.53 (м, 5H), 7.59 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 12.4, 14.2, 15.2, 30.1, 34.4, 117.9, 125.3 (2C), 126.5, 128.4, 129.2 (2C), 129.4, 134.2, 134.7, 136.5, 138.2, 139.0, 139.7, 162.1, 207.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$ 349.1369, найдено 349.1369.

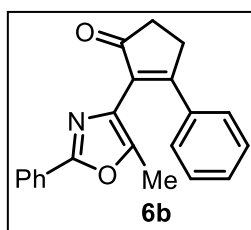
3-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (**6a**). Выход 0.28



г (35%), желтые кристаллы, т. пл. 210-212 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.70 (с, 3H), 2.63-2.79 (м, 2H), 3.06-3.20 (м, 2H), 7.27-7.58 (м, 8H), 7.94-8.08 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.6, 29.2, 34.7, 126.1, 127.0, 127.7, 128.5, 128.8, 129.1, 130.4, 132.4, 132.9, 139.4, 148.0, 160.5, 160.9, 207.3. ИК (KBr), cm^{-1} : 3068, 1697, 1636, 1600, 1158,

698. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (100) $[\text{M}]^+$, 300 (15) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 286 (25). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_2$: 316.1332; найдено: 316.1323.

2-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-фенилциклопент-2-ен-1-он (**6b**). Выход 0.21

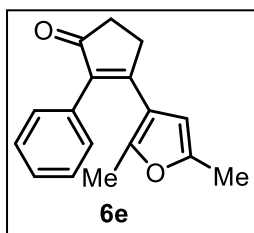


(27%), желтые кристаллы, т. пл. 148-150 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.15 (с, 3H), 2.66-2.79 (м, 2H), 3.08-3.20 (м, 2H), 7.31-7.48 (м, 6H), 7.50-7.63 (м, 2H), 7.92-8.07 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.1, 29.7, 34.6, 126.1, 127.6, 128.0, 128.3, 128.4, 128.6, 129.9, 130.4, 131.8, 135.2, 147.2, 160.4, 170.8, 206.8. ИК (KBr), cm^{-1} : 2919, 1700,

1557, 1444, 1373, 929. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (100) $[\text{M}]^+$, 286 (20). Масс-

спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{21}H_{18}NO_2$: 316.1332; найдено: 316.1337.

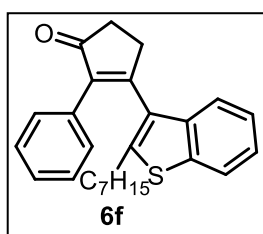
3-(2,5-Диметилфуран-3-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6e). Выход 20% (0.13



г). Желтое аморфное вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.04 (с, 3H), 2.18 (с, 3H), 2.61-2.70 (м, 2H), 2.90-3.00 (м, 2H), 5.69 (с, 1H), 7.22-7.45 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.2, 14.2, 30.0, 34.7, 106.3, 117.8, 127.5, 128.3, 129.3, 133.0, 138.2, 150.4, 150.5, 162.5, 207.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{17}H_{17}O_2$: 253.1223; найдено: 253.1220. Масс-спектр (EI): m/z (%) = 252 (15) $[M]^+$, 237 (10) $[M-CH_3]^+$, 43 (100).

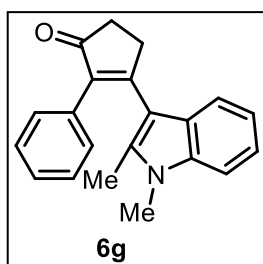
3-(2-Гептил-1-бензотиофен-3-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6f). Выход 26%



(0.25 г). Белое твердое вещество. Т. пл. 95-98 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 0.89 (т, J = 6.9 Гц, 3H), 1.03-1.51 (м, 10H), 2.31-2.65 (м, 2H), 2.73-2.91 (м, 3H), 3.16-3.33 (м, 1H), 7.13-7.40 (м, 7H), 7.50-7.59 (м, 1H), 7.50-7.59 (м, 1H), 7.76-7.87 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ =

14.1, 22.6, 29.0, 29.3, 29.4, 31.3, 31.7, 35.4, 51.0, 121.8, 122.4, 124.0, 124.5, 127.1, 127.9, 128.1, 128.5, 128.8, 129.4, 131.4, 134.3, 138.5, 138.9, 142.6, 143.0, 166.3, 207.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{26}H_{29}OS$: 389.1934; найдено: 389.1928. Масс-спектр (EI): m/z (%) = 388 (95) $[M]^+$, 289 (100) $[M-C_7H_{15}]^+$.

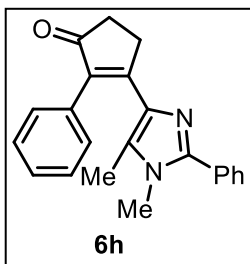
3-(1,2-Диметил-1H-индол-3-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6g). Выход 29%



(0.22 г). Желтое твердое вещество, Т. пл. 196-198 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.81 (с, 3H), 2.71-2.83 (м, 2H), 3.18-3.28 (м, 2H), 7.13-7.37 (м, 8H), 7.61 (д, J = 7.8 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 11.9, 29.8, 31.3, 35.5, 109.2, 109.7, 119.7, 120.3, 121.5, 126.3, 127.0, 128.2, 129.1, 133.5, 135.8, 137.5, 137.8, 167.0, 207.5. Масс-спектр высокого

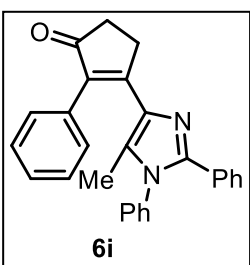
разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{21}H_{20}NO$: 302.1539; найдено: 302.1543. Масс-спектр (EI): m/z (%) = 301 (50) $[M]^+$, 45 (100).

3-(1,5-Диметил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6h).



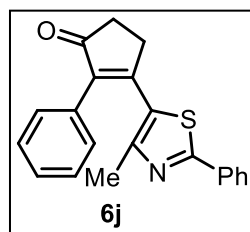
Выход 53% (0.43 г). Желтое твердое вещество, т. пл. 148-150 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.50 (с, 3H), 2.61-2.71 (м, 2H), 3.12-3.22 (м, 2H), 3.48 (с, 3H), 7.24-7.38 (м, 5H), 7.41-7.52 (м, 3H), 7.62 (д, *J* = 6.7 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.4, 29.9, 31.9, 34.9, 127.2, 128.3, 128.6, 128.7, 128.9 (2C), 129.2, 130.5, 133.6, 133.9, 137.0, 148.4, 165.1, 207.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₂₁N₂O: 329.1648; найдено: 329.1643. Масс-спектр (EI): *m/z* (%) = 328 (100) [M]⁺, 313 (40) [M-CH₃]⁺.

3-(1,2-Дифенил-5-метил-1*H*-имидазол-4-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6i).



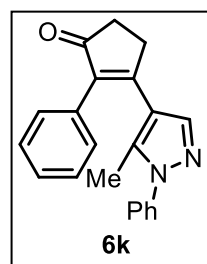
Выход 49% (0.48 г). Белое твердое вещество, т. пл. 155-157 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.32 (с, 3H), 2.69-2.80 (м, 2H), 3.30-3.43 (м, 2H), 7.06-7.58 (м, 15H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.9, 29.8, 35.0, 127.3, 127.8, 128.2 (2C), 128.3, 128.4, 129.0, 129.3, 129.7, 130.1, 130.4, 133.5, 134.4, 136.8, 137.6, 147.5, 164.9, 207.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₇H₂₃N₂O: 391.1805; найдено: 391.1804. Масс-спектр (EI): *m/z* (%) = 390 (30) [M]⁺, 180 (95), 77 (100) [C₆H₅]⁺.

3-(4-Метил-2-фенилтиазол-5-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6j). Выход 39%



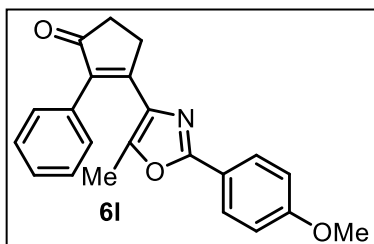
(0.32 г). Желтые кристаллы, т. пл. 92-94 °С. ¹H ЯМР (200 МГц, CDCl₃): δ = 2.04 (с, 3H), 2.68-2.81 (м, 2H), 2.99-3.14 (м, 2H), 7.23-7.54 (м, 8H), 7.82-7.97 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 17.6, 32.1, 35.0, 126.5, 127.8, 128.3, 128.7, 129.0, 129.2, 130.5, 131.9, 133.0, 140.8, 152.9, 159.5, 168.2, 206.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₁₈NOS: 332.1104; найдено: 332.1098. Масс-спектр (EI): *m/z* (%) = 331 (85) [M]⁺, 316 (50) [M-CH₃]⁺, 77 (100) [C₆H₅]⁺.

3-(5-Метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6k). Выход



44% (0.35 г). Белые кристаллы, т. пл. 138-141 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.82 (с, 3H), 2.67-2.78 (м, 2H), 3.01-3.13 (м, 2H), 7.24-7.50 (м, 10H), 7.64 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.6, 30.3, 34.7, 117.5, 125.2, 127.7, 128.3, 128.6, 129.2 (2C), 133.1, 137.7, 138.1, 139.0, 139.8, 161.9, 206.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₁₉N₂O: 315.1492; найдено: 315.1486.

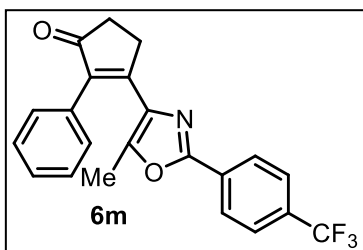
3-[2-(4-Метоксифенил)-5-метилоксазол-4-ил]-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6l).



Выход 40% (0.35 г). Желтые кристаллы, т. пл. 150-152 °С. ИК (KBr), cm^{-1} : 2931, 1694, 1627, 1505, 1259, 1154, 1030. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.68 (с, 3H), 2.65-2.74 (м, 2H), 3.07-3.17 (м, 2H), 6.98 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.27-7.41 (м, 5H), 7.94 (д, J = 8.8 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.6, 29.2, 34.7,

55.4, 114.2, 119.8, 127.7, 127.8, 128.4, 129.1, 132.5, 132.7, 139.2, 147.4, 160.5, 161.1, 161.4, 207.4. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 345 (100) $[\text{M}]^+$, 330 (17) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 316 (25). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}_3$: 346.1438; найдено: 346.1436.

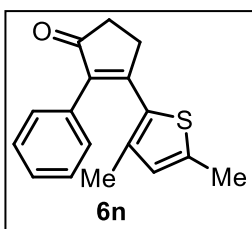
3-{5-Метил-2-[4-(трифторметил)фенил]оксазол-4-ил}-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6m).



Выход 27% (0.26 г). Светло-оранжевые кристаллы, т. пл. 168-170 °С. ИК (KBr), cm^{-1} : 3054, 1697, 1621, 1326, 1166, 1073. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.73 (с, 3H), 2.68-2.75 (м, 2H), 3.09-3.19 (м, 2H), 7.29-7.41 (м, 5H), 7.73 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 8.12 (д, J = 8.1 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3):

δ = 11.7, 29.2, 34.7, 125.8, 126.4, 127.9, 128.5, 128.7, 129.1, 129.4, 130.2, 132.3, 133.4, 139.8, 148.8, 159.1, 160.2, 207.2. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 383 (100) $[\text{M}]^+$, 368 (50) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 354 (45). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{NO}_2$: 384.1206; найдено: 384.1203.

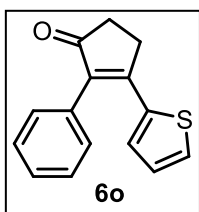
3-(3,5-Диметилтиофен-2-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6n).



Выход 37% (0.29 г). Желтое твердое вещество, т. пл. 114-117 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.67 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 2.64-2.77 (м, 2H), 2.95-3.08 (м, 2H), 6.48 (с, 1H), 7.23-7.41 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 15.4, 16.0, 32.0, 35.0, 127.7, 128.4, 129.3, 130.2, 131.1, 132.8, 138.1, 138.6, 142.3, 162.8, 206.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$

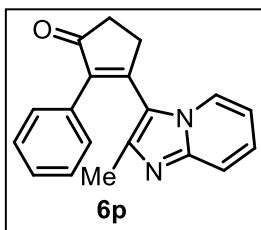
вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{OS}$: 269.0995; найдено: 269.0995. Масс-спектр (EI): m/z (%) = 268 (90) $[\text{M}]^+$, 253 (30) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 211 (100).

2-Фенил-3-(тиофен-2-ил)циклопент-2-ен-1-он (6o).



Выход 43% (0.26 г). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 135-136 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.66-2.80 (м, 2H), 3.10-3.21 (м, 2H), 7.00-7.06 (м, 1H), 7.24-7.50 (м, 7H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 28.9, 34.4, 127.3 (2C), 128.5, 128.9 (3C), 129.6 (2C), 130.6, 132.5, 138.4, 159.9, 206.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OS}$: 241.0682; найдено: 241.0687.

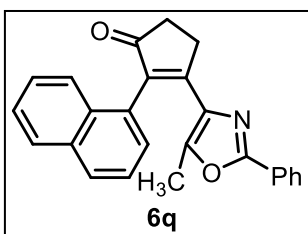
3-(2-Метилимидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (6p).



Выход 52% (0.37 г). Желтые кристаллы, т. пл. 100-103 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.58 (с, 3H), 2.72-2.88 (м, 2H), 3.15-3.27 (м, 2H), 6.44 (т, J = 6.8 Гц, 1H), 7.05-7.33 (м, 7H), 7.53 (д, J = 9.0 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 15.6, 29.8, 35.2, 112.0, 116.5, 117.8, 125.2, 125.6, 127.9, 128.3, 128.5, 131.9, 137.0, 145.0, 145.9, 156.2, 206.1.

Масс-спектр (EI), m/z (%): 288 (100, $[\text{M}]^+$), 273 (10, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$: 289.1335; найдено: 289.1343.

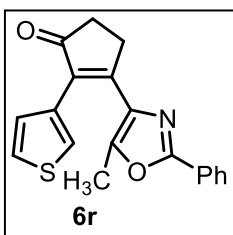
3-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-2-(нафталин-1-ил)циклопент-2-ен-1-он (6q).



Выход 26% (0.24 г). Желтые кристаллы, т. пл. 224-226 °С. ИК (KBr), cm^{-1} : 3046, 1687, 1628, 1191, 1155, 775. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.34 (с, 3H), 2.78-2.88 (м, 2H), 3.28-3.39 (м, 2H), 7.31-7.56 (м, 7H), 7.64 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 7.80-7.97 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.5, 29.5, 34.7, 125.4, 125.5, 125.8, 126.0, 126.1,

126.9, 127.8, 128.4, 128.5, 128.7, 130.3, 130.7, 131.4, 132.9, 133.7, 138.7, 149.0, 160.0, 162.8, 207.6. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 365 (80) $[\text{M}]^+$, 262 (30), 219 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{NO}_2$: 366.1489; найдено: 366.1485.

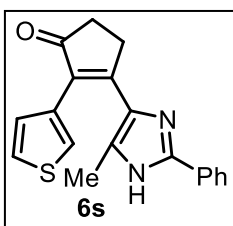
3-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-2-тиофен-3-илциклопент-2-ен-1-он (6r).



Выход 25% (0.20 г). Желтое твердое вещество, т. пл. 155-157 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.91 (с, 3H), 2.65-2.72 (м, 2H), 3.05-3.12 (м, 2H), 7.13 (д, J = 5.0 Гц, 1H), 7.26-7.33 (м, 1H), 7.43-7.52 (м, 3H), 7.62-7.68 (м, 1H), 8.00-8.10 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.7, 29.3, 34.6, 125.0, 125.2, 126.2, 127.0, 127.7, 128.8, 130.5, 131.9, 133.2, 134.6, 148.0,

159.6, 160.7, 207.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$: 344.0716; найдено: 344.0705. Масс-спектр (EI): m/z (%) = 321 (20) $[\text{M}]^+$, 43 (100).

3-(5-Метил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-2-(тиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (6s).

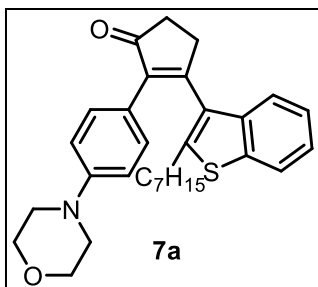


(6s). Выход 62% (0.50 г). Желтое твердое вещество, т. пл. 234-236 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{CDCl}_3+\text{DMCO-d}_6$): δ = 1.60 (с, 3H), 2.36-2.41 (м, 2H), 2.88-2.92 (м, 2H), 6.85 (д, J = 4.7, 1H), 7.02-7.18 (м, 4H), 7.32-7.36 (м, 1H), 7.70-7.75 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{CDCl}_3+\text{DMCO-d}_6$): δ = 11.9, 29.4,

34.4, 124.1, 124.3 (2C), 125.1 (2C), 127.9, 128.3, 128.4 (2C), 129.8, 130.0, 131.4, 132.8, 133.9,

146.5, 206.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{19}H_{17}N_2OS$ 321.1056; найдено 321.1053. Вычислено для $C_{19}H_{16}N_2OS$: C, 71.22; H, 5.03; N, 8.74. найдено: C, 70.09; H, 5.05; N, 8.41.

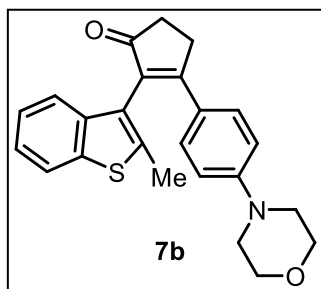
3-(2-Гептил-1-бензотиофен-3-ил)-2-(4-морфолин-4-илфенил)циклопент-2-ен-1-



он (7a). Выход 0.30 г (25%). Серое твердое вещество, т. пл. 160-163 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 0.84-0.94 (м, 3H), 1.16-1.32 (м, 10H), 2.37-2.63 (м, 2H), 2.76-2.81 (м, 2H), 3.05-3.12 (м, 4H), 3.14-3.25 (м, 2H), 3.77-3.84 (м, 4H), 6.70 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 7.16 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 7.30-7.38 (м, 2H), 7.49-7.56 (м, 1H), 7.78-7.84 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.1, 22.7, 29.1, 29.4, 29.5, 31.0,

31.3, 31.8, 35.5, 48.9, 66.9, 115.0, 122.0, 122.5, 122.8, 124.1, 124.5, 129.1, 129.5, 138.7, 139.0, 142.0, 142.8, 150.7, 164.4, 207.9. Масс-спектр, m/z (%): 473 (100, $[M]^+$), 388 (10, $[M-C_6H_{13}]^+$). Вычислено для $C_{30}H_{35}NO_2S$, %: C, 76.07, H, 7.45. найдено, %: C, 73.15, H, 7.48.

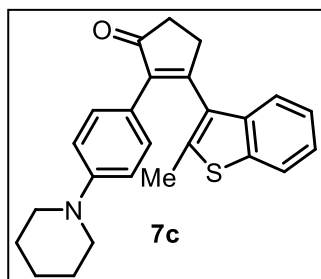
2-(2-Метил-1-бензотиофен-3-ил)-3-(4-морфолин-4-илфенил)циклопент-2-ен-1-



он (7b). Выход 0.39 г (40%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 75-77 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.26 (с, 3H), 2.73-2.79 (м, 2H), 3.14-3.20 (м, 4H), 3.20-3.26 (м, 2H), 3.75-3.83 (м, 4H), 6.68 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 7.17-7.25 (м, 5H), 7.77 (д, J = 7.9 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.8, 29.8, 34.5, 47.7, 66.6, 113.4, 114.0, 122.1, 122.4, 123.8, 124.1, 129.3, 130.1, 138.1,

138.9, 139.0, 152.4, 169.3, 207.3. Масс-спектр, m/z (%): 389 (47, $[M]^+$), 331 (17, $[M-C_3H_6O]^+$), 190 (100, $[C_{11}H_{10}OS]^+$), 148 (42, $[C_9H_8S]^+$), 132 (48, $[C_9H_{10}N]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $C_{24}H_{23}NO_2S$ ($M+Na^+$): 412.1342. найдено: 412.1338.

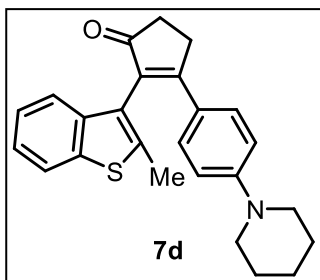
3-(2-Метил-1-бензотиофен-3-ил)-2-(4-пиперидин-1-илфенил)циклопент-2-ен-



1-он (7c). Выход 0.29 г (30%). Светло-красное твердое вещество, т. пл. 146-149 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.44-1.74 (м, 6H), 2.10 (с, 3H), 2.65-2.77 (м, 2H), 2.97-3.24 (м, 6H), 6.70 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 7.11 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 7.29 (т, J = 3.7 Гц, 2H), 7.48-7.56 (м, 1H), 7.70-7.80 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.8, 24.3, 25.7, 30.8, 35.5, 50.0, 115.6, 122.0, 122.3, 124.0, 124.5,

129.2, 129.9, 136.8, 138.8, 138.9, 142.1, 163.4, 208.0. Масс-спектр, m/z (%): 387 (95, $[M]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $C_{25}H_{25}NOS$ ($M+H^+$): 388.1730. найдено: 388.1730.

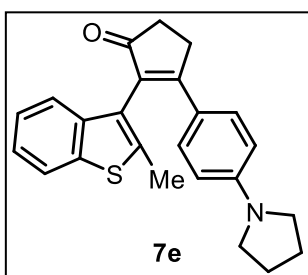
2-(2-Метил-1-бензотиофен-3-ил)-3-(4-пиперидин-1-илфенил)циклопент-2-ен-1-он (7d).



1-он (7d). Выход 0.19 г (20%). Красное твердое вещество, т. пл. 80-83 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.52-1.65 (м, 6H), 2.27 (с, 3H), 2.71-2.78 (м, 2H), 3.15-3.27 (м, 6H), 6.67 (д, J = 9.2 Гц, 2H), 7.19-7.31 (м, 5H), 7.76 (д, J = 7.0 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.8, 24.4, 25.4, 28.9, 34.5, 48.7, 113.1, 114.1, 121.2, 122.1, 122.5, 123.7, 124.0, 124.1, 129.4, 131.1, 138.9, 139.2, 152.8, 169.7,

207.4. Масс-спектр, m/z (%): 387 (100, $[\text{M}]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NOS}$ ($\text{M}+\text{H}^+$): 388.1730. найдено: 388.1730.

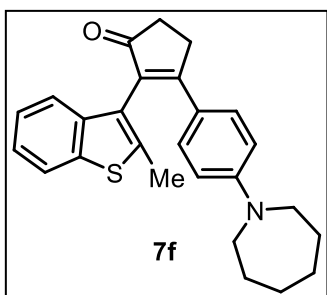
2-(2-Метил-1-бензотиофен-3-ил)-3-(4-пирролидин-1-илфенил)циклопент-2-ен-1-он (7e).



1-он (7e). Выход 0.50 г (45%), Желтое твердое вещество, Т. пл. 80-82 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.94-2.02 (м, 4H), 2.28 (с, 3H), 2.71-2.77 (м, 2H), 3.18-3.31 (м, 6H), 6.34 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.19-7.32 (м, 5H), 7.76 (д, J = 7.7 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.82, 25.46, 28.89, 34.43, 47.46, 110.85, 111.32, 122.02, 122.58,

123.64, 124.05, 126.57, 129.50, 129.66, 137.89, 138.90, 139.25, 149.34, 170.12, 207.26. Масс-спектр, m/z (%): 373 (100, $[\text{M}]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NOS}$ ($\text{M}+\text{H}^+$): 374.1573. найдено: 374.1572.

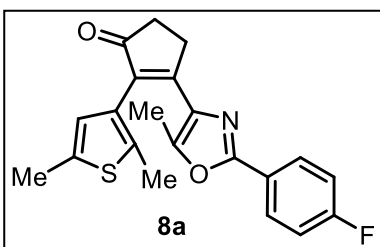
3-(4-(Азепан-1-ил)фенил)-2-(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (7f).



(7f). Выход 0.45 г (45%). Красное твердое вещество, т. пл. 90-92 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.42-1.75 (м, 8H), 2.26 (с, 3H), 2.67-2.77 (м, 2H), 3.15-3.25 (м, 2H), 3.32-3.44 (м, 4H), 6.44 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.12-7.31 (м, 5H), 7.74 (д, J = 7.7 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.8, 26.9, 27.4, 28.8, 34.4, 49.3, 110.7, 121.6, 122.0, 122.6, 123.6, 124.1, 126.6, 129.5, 129.9, 137.5, 138.9, 139.3,

150.6, 169.7, 207.2. Масс-спектр, m/z (%): 401 (100, $[\text{M}]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NOS}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 424.1706. найдено: 424.1710.

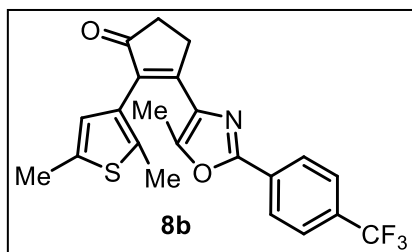
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-[2-(4-фторфенил)-5-метилоксазол-4-



ил]циклопент-2-ен-1-он (8a). Выход 0.24 г (26%), белые кристаллы, т. пл. 187-188 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.85 (с, 3H), 2.07 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.61-2.71 (м, 2H), 3.08-3.17 (м, 2H), 6.53 (с, 1H), 7.15 (дд, J = 8.4, 8.4 Гц, 2H), 8.00 (дд, J = 5.1, 8.4 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 14.4,

15.3, 29.3, 34.5, 115.9, 116.0, 116.2, 123.5, 123.5, 126.9, 128.3, 128.5, 129.0, 133.4, 135.2, 135.6, 136.4, 149.0, 159.6, 161.2, 162.5, 165.8, 207.7. ИК (KBr), cm^{-1} : 3059, 2924, 2856, 1694, 1629, 1500, 1225, 1187, 1151. Масс-спектр, m/z (%): 367 (100, $[\text{M}]^+$), 352 (70, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FNO}_2\text{S}$: 368.1115; найдено: 368.1108.

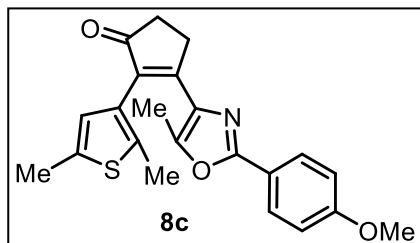
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-{5-метил-2-[4-(трифторметил)фенил]оксазол-4-ил}циклопент-2-ен-1-он (8b).



Выход 0.36 г (35%), белые кристаллы, т. пл. 122-124 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.88 (с, 3H), 2.07 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 2.64-2.71 (м, 2H), 3.10-3.19 (м, 2H), 6.54 (с, 1H), 7.73 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 8.13 (д, J = 8.2 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ =

11.2, 14.4, 15.3, 29.4, 34.5, 125.8, 125.9, 126.5, 126.8, 128.9, 128.9, 130.2, 133.8, 135.3, 136.0, 136.0, 136.5, 149.8, 160.8, 207.6. ИК (KBr), cm^{-1} : 2921, 2859, 1700, 1621, 1325, 1164, 1124, 1074. Масс-спектр, m/z (%): 417 (10, $[\text{M}]^+$), 402 (10, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 173 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$: 418.1083; найдено: 418.1073.

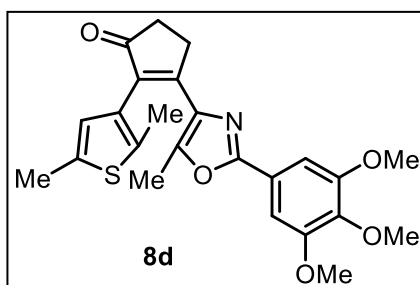
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-[2-(4-метоксифенил)-5-Метил-оксазол-4-ил]циклопент-2-ен-1-он (8с).



Выход 0.24 г (25%). Белое твердое вещество, т. пл. 111-112 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 1.84 (с, 3H), 2.08 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 2.61-2.69 (м, 2H), 3.08-3.17 (м, 2H), 3.87 (с, 3H), 6.54 (с, 1H), 6.98 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.95 (д, J = 8.8 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75

МГц, CDCl_3): δ = 11.11, 14.30, 15.2, 29.3, 34.5, 55.4, 114.2, 119.8, 126.8, 127.9, 128.1, 129.0, 133.0, 135.1, 135.3, 136.2, 148.4, 160.4, 161.4, 207.7. ИК (KBr), cm^{-1} : 2966, 2922, 2842, 1696, 1612, 1502, 1439, 1331, 1256, 1168, 1022. Масс-спектр (EI), m/z (%): 379 (50, $[\text{M}]^+$), 378 (100, $[\text{M}-\text{H}]^+$), 363 (50, $[\text{M}-\text{CH}_4]^+$), 173 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): найдено, m/z : 380.1318. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{S}$. Calculated, m/z : 380.1315 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

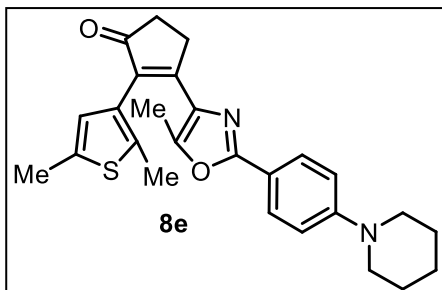
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-(3,4,5-триметоксифенил)оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (8d).



Выход 35% (0.38 г). Светло-желтое вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.89 (с, 3H), 2.07 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.60-2.71 (м, 2H), 3.07-3.18 (м, 2H), 3.90 (с, 3H), 3.95 (с, 6H), 6.53 (с, 1H), 7.24 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 14.3, 15.2,

29.2, 34.4, 56.3 (2C), 61.0, 103.5 (2C), 122.3, 126.7 (2C), 128.9, 133.3, 135.1, 135.6, 136.2, 148.8, 153.5 (2C), 160.1, 161.1, 207.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{24}H_{26}NO_5S$ 440.5314, найдено 440.5305.

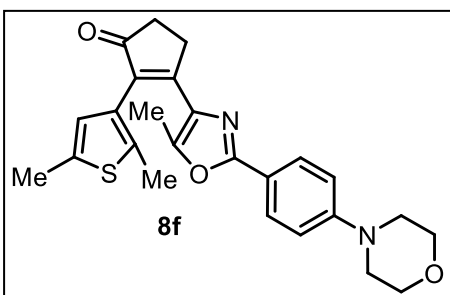
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-{5-метил-2-[4-пиперидин-1-илфенил]оксазол-4-ил}циклопент-2-ен-1-он (8e). Выход 0.26 г (24%).



Желтое твердое вещество, т. пл. 82-83 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 1.59-1.75 (м, 6H), 1.82 (с, 3H), 2.06 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.61-2.68 (м, 2H), 3.08-3.16 (м, 2H), 3.24-3.33 (м, 4H), 6.54 (с, 1H), 6.94 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.86 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 11.2, 14.4,$

15.3, 24.4, 25.6, 29.4, 34.6, 49.4, 115.1, 116.7, 126.9, 127.5, 129.1, 132.9, 135.1, 136.2, 148.0, 153.1, 161.1, 162.0, 208.0. ИК (KBr), cm^{-1} : 2922, 2853, 1698, 1611, 1505, 1440, 1385, 1262, 1239, 1183, 1127, 1023. Масс-спектр (EI), m/z (%): 432 (40, $[M]^+$), 188 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): найдено, m/z : 433.1875. $C_{26}H_{29}N_2O_2S$. Calculated, m/z : 418.1944 $[M+H]^+$.

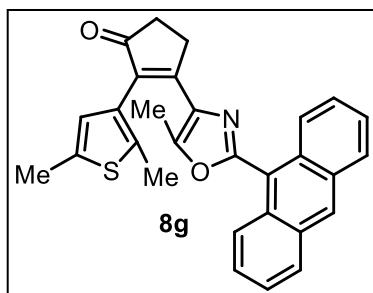
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-{5-метил-2-[4-морфолин-1-илфенил]-1,3-



оксазол-4-ил} циклопент-2-ен-1-он (8f). Выход 0.25 г (23%), желтое аморфное вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 1.81$ (с, 3H), 2.05 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.58-2.69 (м, 2H), 3.05-3.15 (м, 2H), 3.20-3.29 (м, 4H), 3.80-3.90 (м, 4H), 6.52 (с, 1H), 6.92 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.88 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 11.1,$

14.3, 15.2, 29.3, 34.5, 48.2, 66.6, 114.7, 118.0, 126.8, 127.1, 127.5, 123.9, 135.0, 135.2, 136.1, 148.1, 152.5, 160.6, 161.7, 207.8. ИК (KBr), cm^{-1} : 2964, 1292, 1096, 1021, 801. Масс-спектр, m/z (%): 434 (15, $[M]^+$), 190 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{25}H_{27}N_2O_3S$: 435.1737; найдено: 435.1755.

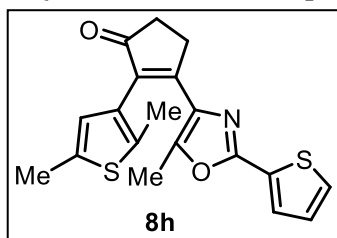
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(2-антрацен-9-ил-5-метилоксазол-4-



ил)циклопент-2-ен-1-он (8g). Выход 15% (0.17 г). Светло-желтое твердое вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.98 (с, 3H), 2.22 (с, 3H), 2.46 (с, 3H), 2.68-2.75 (м, 2H), 3.22-3.29 (м, 2H), 6.69 (с, 1H), 7.47-7.58 (м, 4H), 7.93-8.11 (м, 2H), 8.62 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 14.4, 15.3, 29.4, 34.6, 121.1, 125.3, 125.5, 126.8, 127.2, 127.3, 128.7, 129.0, 130.4,

131.0, 131.1, 131.3, 131.4, 133.1, 134.9, 135.7, 136.5, 149.7, 161.2, 207.8. Масс-спектр (EI), m/z (%): 449 (75, $[\text{M}]^+$), 434 (25, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 205 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}$: 450.1522; найдено: 450.1511.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-(тиофен-2-ил)оксазол-4-

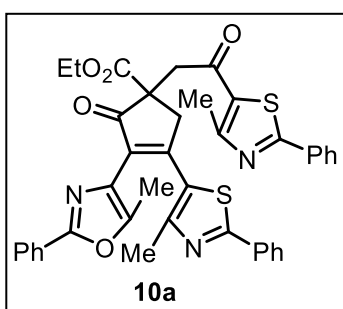


ил)циклопент-2-ен-1-он (8h). Выход 24% (0.21 г). Светло-желтое твердое вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.81 (с, 3H), 2.07 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.58-2.69 (м, 2H), 3.06-3.16 (м, 2H), 6.52 (с, 1H), 7.09-7.14 (м, 1H), 7.44 (д, J = 5.0 Гц, 1H), 7.64 (д, J =

3.3 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.0, 14.3, 15.2, 29.3, 34.4, 126.7, 127.7, 127.9, 128.3, 128.8, 129.5, 133.1, 135.1, 135.6, 136.3, 148.3, 156.6, 161.0, 207.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}_2$ 356.0773, найдено 356.0734.

Синтез продуктов диалкилирования 10. К раствору кетозфира **2** (1.5 ммоль) в сухом бензоле (5 мл) прибавляли металлический натрий (36 мг 1.6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч, прибавляли 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-он **3** (1.5 ммоль) и перемешивали 24 ч. Реакционную смесь выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир – этилацетат 5:1).

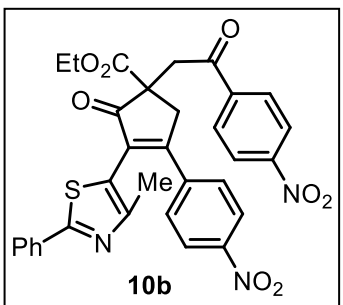
Этил 3-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-4-(4-метил-2-фенилтиазол-5-ил)-1-(2-(4-метил-2-фенилтиазол-5-ил)-2-охоэтил)-2-оксоциклопент-3-енкарбоксилат



(10a). Выход 24% (125 мг). Желтое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.23 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H), 2.30 (с, 3H), 2.54 (с, 3H), 2.82 (с, 3H), 3.21 (д, *J* = 18.0 Гц, 1H), 3.24 (д, *J* = 18.3 Гц, 1H), 4.11 (д, *J* = 18.0 Гц, 1H), 4.18 (д, *J* = 18.3 Гц, 1H), 4.20-4.29 (м, 2H), 7.40-7.49 (м, 9H), 7.86-7.90 (м, 2H), 7.97-8.01 (м, 4H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.4, 14.0, 18.7, 18.8, 43.6, 47.6,

57.2, 62.2, 126.3 (2C), 126.7 (2C), 127.0 (2C), 127.4, 127.7, 128.7 (2C), 129.0 (2C), 129.1 (2C), 129.9, 130.2, 130.8, 131.3, 132.7 (2C), 132.9, 148.8, 156.4, 160.5, 160.6, 160.7, 162.8, 169.0, 169.9 (2C), 189.9, 200.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₄₀H₃₄N₃O₅S₂ 700.1934, найдено 700.1882.

Этил 3-(4-Метил-2-фенилтиазол-5-ил)-4-(4-нитрофенил)-1-(2-(4-нитрофенил)-2-оксоэтил)-2-оксоциклопент-3-енкарбоксилат (10b). Выход 42% (192 мг).

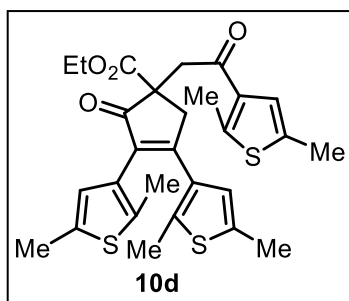


Желтое твердое вещество, т. пл. 156-157 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.25 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 2.09 (с, 3H), 3.23 (д, *J* = 18.5 Гц, 1H), 3.56 (д, *J* = 18.5 Гц, 1H), 4.03 (д, *J* = 18.5 Гц, 1H), 4.21-4.30 (м, 2H), 4.28 (д, *J* = 18.5 Гц, 1H), 7.70 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 8.19 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 8.26 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 8.36 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.44-7.47 (м, 3H), 7.93-7.96 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0,

16.4, 41.5, 43.6, 56.5, 62.6, 119.7, 124.0 (2C), 124.1 (2C), 125.6, 126.5 (2C), 128.8 (2C), 129.0 (2C), 129.2 (2C), 130.4, 131.7, 133.1, 140.4, 140.7, 148.7, 150.7, 152.6, 166.4, 168.7, 168.9, 200.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₃₂H₂₆N₃O₈S 612.1435, найдено 612.1429.

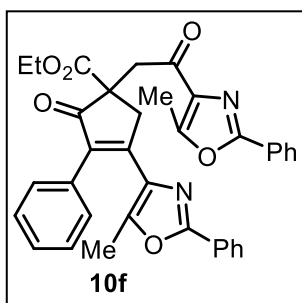
Синтез соединений 10 в условиях диалкилирования. К раствору кетозфира **2** (1.5 ммоль) в сухом бензоле (7 мл), прибавляли натрий (36 мг, 1.6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч и прибавляли 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-он **3** (1.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 ч, прибавляли натрий (36 мг, 1.6 ммоль), и после 2 ч перемешивания прибавляли 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-он **3** (1.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 ч, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир/этилацетат 6:1).

Этил 3,4-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1-(2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-2-оксоциклопент-3-енкарбоксилат (10d).



Выход 25% (0.20 г). Светло-коричневое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.21 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.94 (с, 3H), 1.97 (с, 3H), 2.38 (с, 6H), 2.41 (с, 3H), 2.65 (с, 3H), 2.91 (д, J = 18.5 Гц, 1H), 3.09 (д, J = 18.1 Гц, 1H), 3.91 (д, J = 18.5 Гц, 1H), 4.02 (д, J = 18.1 Гц, 1H), 4.12-4.23 (м, 2H), 6.48 (с, 1H), 6.60 (с, 1H), 7.07 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.0 (2C), 14.7, 14.9, 15.0, 15.1, 16.0, 42.9, 46.6, 56.8, 61.7, 125.1, 126.0, 126.4, 128.7, 132.6, 133.3, 134.9, 135.3, 135.5, 135.8, 136.6, 137.9, 147.8, 165.7, 169.7, 192.9, 202.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{S}_3$ 527.1379, найдено 527.1369.

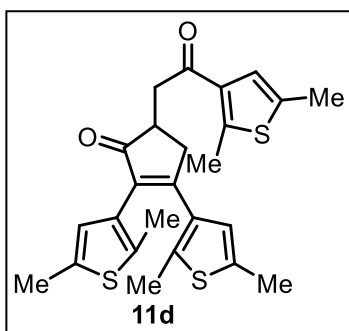
Этил 4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-1-(2-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-2-оксоэтил)-2-оксо-3-фенилциклопент-3-енкарбоксилат (10f).



Выход 36% (0.32 г). Желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.27 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.79 (с, 3H), 2.73 (с, 3H), 3.20 (д, J = 19.0 Гц, 1H), 3.48 (д, J = 19.0 Гц, 1H), 4.06 (д, J = 19.0 Гц, 1H), 4.30 (д, J = 19.0 Гц, 1H), 4.21-4.30 (м, 2H), 7.33-7.50 (м, 11H), 7.98-8.07 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.0, 12.4, 14.1, 41.2, 45.6, 56.2, 61.8, 126.2 (2C), 126.4 (2C), 126.8, 127.0, 128.0, 128.5 (2C), 128.8 (4C), 129.4, 130.4, 130.7, 132.2, 132.7, 135.1, 136.0, 148.9, 154.7, 158.8, 160.5, 160.6 (2C), 169.9, 193.9, 202.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_6$ 587.2177, найдено 587.2171.

Синтез соединений 11. К раствору кетоэфира **2** (1.5 ммоль) в сухом бензоле (7 мл), прибавляли натрий (36 мг, 1.6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч и прибавляли 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-он **3** (1.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 ч, прибавляли натрий (36 мг, 1.6 ммоль), и после 2 ч перемешивания прибавляли 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-он **3** (1.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 ч, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток растворяли в этаноле (5.6 мл) и прибавляли раствор гидроксида калия (0.42 г, 7.5 ммоль) в воде (5.6 мл). Реакционную смесь кипятили до завершения реакции (ТСХ контроль), охлаждали, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир/этилацетат 4:1).

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-(2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-

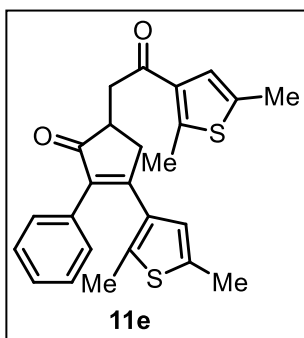


оксоэтил)циклопент-2-ен-1-он (11d). Выход 36% (0.25 г).

Светло-серое твердое вещество, т. пл. 94-97 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.92 (с, 6H), 2.37 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.60-2.64 (м, 1H), 2.67 (с, 3H), 2.91 (дд, J = 17.4, 10.1 Гц, 1H), 3.06-3.13 (м, 1H), 3.31 (дд, J = 18.3, 6.9 Гц, 1H), 3.55 (дд, J = 17.4, 2.2 Гц, 1H), 6.49 (с, 3H), 6.55 (с, 3H), 7.05 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.1, 14.7, 14.9, 15.0, 15.2, 16.0, 38.8, 41.5,

43.6, 125.1, 126.0, 126.6, 129.1, 133.7, 134.7, 135.1 (2C), 135.3, 135.7, 136.5, 137.3, 147.6, 164.3, 194.2, 208.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{S}_3$ 455.1168, найдено 455.1159.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-5-(2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-охоЭтил)-2-

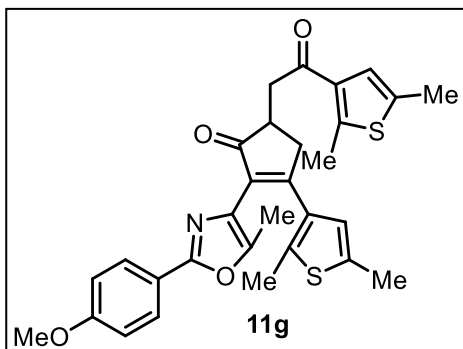


фенил циклопент-2-ен-1-он (11e). Выход 47% (0.30 г).

Светло-коричневое твердое вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.80 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 2.65 (дд, J = 18.5, 2.8 Гц, 1H), 2.69 (с, 3H), 2.95 (дд, J = 17.5, 10.1 Гц, 1H), 3.13-3.20 (с, 1H), 3.31 (дд, J = 18.5, 6.9 Гц, 1H), 3.59 (дд, J = 17.5, 2.8 Гц, 1H), 6.60 (с, 1H), 7.07 (с, 1H), 7.22-7.33 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.7, 15.0, 15.1, 16.1, 39.0, 41.8, 43.6, 125.3, 126.0, 127.5, 128.2

(2C), 129.0 (2C), 132.6, 133.2, 135.1, 135.3, 136.2, 136.9, 138.3, 147.6, 164.7, 194.2, 208.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{25}H_{25}O_2S_2$ 421.1290, найдено 421.188.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-5-(2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-2-(2-



(4-метоксифенил)-5-метилоксазол-4-

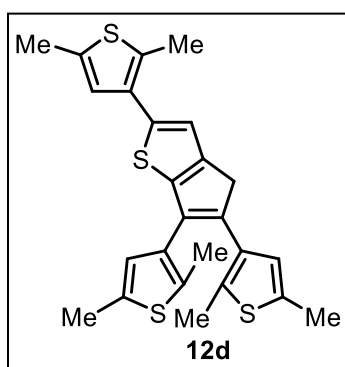
ил)циклопент-2-ен-1-он (11g). Выход 34% (0.27 г).

Светло-серое твердое вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.10 (с, 6H), 2.37 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 2.68 (с, 3H), 2.67-2.78 (м, 1H), 2.94 (дд, J = 17.2, 10.3 Гц), 3.07-3.23 (м, 1H), 3.39 (дд, J = 18.6, 6.8 Гц), 3.51-3.67 (м, 1H), 3.85 (с, 3H), 6.65 (с, 1H), 6.93 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 7.05 (с,

1H), 7.91 (д, J = 8.5 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 11.0, 14.9, 15.0, 15.1, 16.1, 39.2, 41.7, 43.5, 55.3, 114.0 (2C), 120.3, 125.5, 126.0, 127.9 (2C), 129.4, 130.5, 133.2, 135.1, 135.3, 136.5, 137.7, 146.9, 147.7, 160.2, 161.1, 166.5, 194.2, 208.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{30}H_{30}NO_4S_2$ 532.1611, найдено 532.1619.

Синтез соединений 12. Производное 5-(2-оксоэтил)циклопентенона **11** (0.2 ммоль) растворяли в толуоле (3 мл) и прибавляли реагент Лавессона (90 мг, 0.22 ммоль). Реакционную смесь кипятили 0.5 ч, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 \times 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали флэш-хроматографией (элюент: петролейный эфир/этилацетат 15:1).

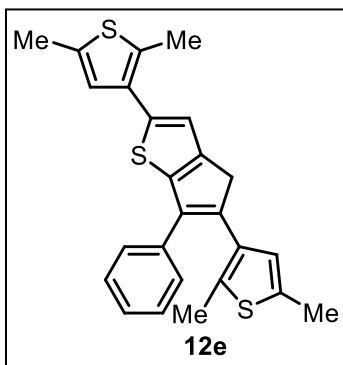
2,5,6-Трис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4H-циклопента[b]тиофен (12d). Выход 55



мг (61%). Светло-серое твердое вещество, т. пл. 141-143 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.97 (с, 6H), 2.40 (с, 3H), 2.44 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 2.56 (с, 3H), 3.66 (с, 2H), 6.53 (с, 1H), 6.75 (с, 1H), 6.82 (с, 1H), 7.08 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.1, 14.3, 14.8, 15.0, 15.2, 15.3, 40.0, 119.9, 125.7, 126.7, 126.7, 130.8, 131.7, 132.1, 132.2, 132.5, 134.1, 134.6, 135.3, 135.5, 136.2, 138.0, 139.1, 145.0, 147.0. Масс-спектр высокого разрешения

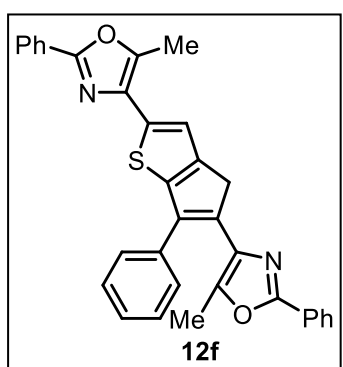
(ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{25}H_{25}S_4$ 453.0834, найдено 453.0835.

2,5-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-6-фенил-4H-циклопента[b]тиофен (12e).



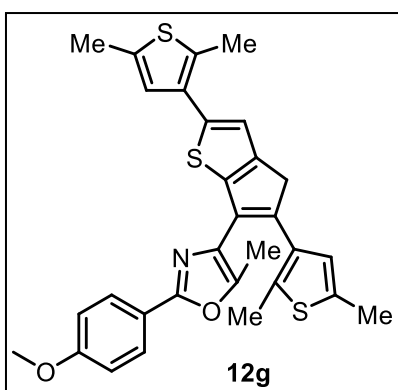
Выход 49 мг (58%). Зеленоватое твердое вещество, т. пл. 146-149°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.91 (с, 3H), 2.46 (с, 6H), 2.58 (с, 3H), 3.68 (с, 2H), 6.61 (с, 1H), 6.85 (с, 1H), 7.13 (с, 1H), 7.29-7.40 (м, 3H), 7.51 (д, J = 7.2 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 14.8, 15.1, 15.2, 40.7, 120.0, 126.7, 126.9, 127.3, 127.7 (2C), 127.8, 128.6 (2C), 131.0, 131.6, 132.6, 134.0, 135.6, 135.8, 136.6, 137.2, 139.0, 145.5, 145.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{S}_3$ 418.0884, найдено 419.0888.

4,4'-(6-Фенил-4H-циклопента[b]тиофен-2,5-диил)бис(5-метил-2-фенилоксазол) (12f).



Выход 71 мг (70%). Желтое твердое вещество, т. пл. 169-172 °C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.82 (с, 3H), 2.66 (с, 3H), 3.93 (с, 2H), 7.33-7.50 (м, 10H), 7.63 (д, J = 7.4 Гц, 2H), 8.05-8.12 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.4, 11.9, 39.6, 119.7, 126.3 (2C), 126.4 (2C), 126.8, 127.3, 127.9 (3C), 128.7 (2C), 128.8 (2C), 128.9 (2C), 130.1, 130.5, 131.5, 132.3, 132.6, 135.4, 138.2, 142.7, 144.7, 146.3, 147.1, 159.4, 159.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 513.1631, найдено 513.1627.

4-(2,5-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4H-циклопента[b]тиофен-6-ил)-2-(4-

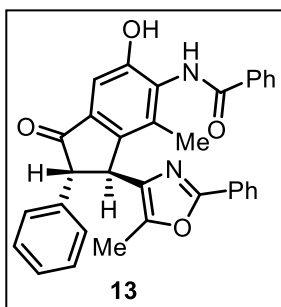


метоксифенил)-5-метилоксазол (12g). Выход 58 мг (55%). Светло-серое твердое вещество, т. пл. 161-163 °C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.87 (с, 3H), 2.15 (с, 3H), 2.44 (с, 6H), 2.57 (с, 3H), 3.69 (с, 2H), 3.89 (с, 3H), 6.64 (с, 1H), 6.86 (с, 1H), 7.00 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.07 (с, 1H), 8.05 (д, J = 8.8 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.7, 14.5, 14.7, 15.0, 15.1, 29.6, 40.4, 55.3, 114.0, 114.1 (2C), 114.2, 119.5, 120.5, 126.8, 126.9 (2C), 127.7, 128.0, 128.7, 132.5, 135.3,

135.8, 137.0, 140.2, 145.2, 145.5, 159.6, 161.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{S}_3$ 530.1277, найдено 530.1279.

Соединение **13** выделяли в качестве побочного продукта при синтезе **11f** (без выделения промежуточного соединения **10f**).

N-(6-Гидрокси-4-метил-3-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-1-оксо-2-фенил-2,3-



дигидро-1H-инден-5-ил)бензамид (**13**). Выход 11% (84 мг).

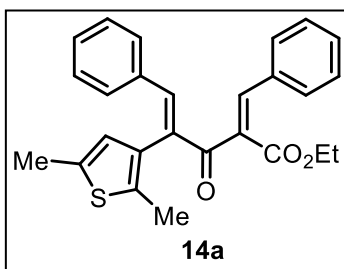
Светло-серое твердое вещество, т. пл. 169-172 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.12 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 4.05 (д, J = 3.0 Гц, 1H), 4.53 (д, J = 3.0 Гц, 1H), 6.45 (с, 1H), 7.16 (д, J = 6.9 Гц, 2H), 7.33-7.55 (м, 8H), 7.94-7.98 (м, 2H), 8.05-8.12 (м, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.0, 14.3, 45.0, 61.1, 105.9, 126.1, 126.2 (2C), 127.3, 127.7 (2C),

127.8 (2C), 128.7 (2C), 129.0 (2C), 129.2 (2C), 131.0, 131.8, 132.6, 133.9, 134.3, 135.5, 135.7, 139.6, 143.8, 144.9, 152.8, 161.5, 166.1, 206.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ 515.1965, найдено 515.1959.

V.2 Эксперимент к разделу III.1.2

Синтез дивинилкетонов 14 и 17. К раствору кетозэфира **2** (2 ммоль) в 10 мл сухого бензола добавляли ароматический альдегид (4 ммоль), пиперидин (0.04 мл, 0.4 ммоль), уксусную кислоту (0.11 мл, 2 ммоль) и кипятили с насадкой Дина–Старка до завершения реакции (ТСХ контроль). Реакционную смесь упаривали в вакууме и очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир–этилацетат 10:1 → 6:1).

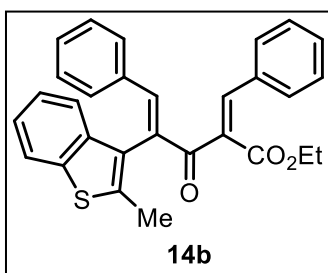
Этил-((2*Z*,4*E*)-2-бензилиден-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-оксо-5-фенил)пент-



4-еноат (14a). Выход 0.54 г (65%), желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2956, 2919, 1719, 1658, 1621, 1448, 1253, 1197, 1033, 756, 693. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, 3H, J = 7.1 Гц), 1.89 (с, 3H), 2.44 (с, 3H), 4.30 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.37 (с, 1H), 7.07 (д, J = 7.3 Гц, 2H), 7.17–7.26 (м, 3H), 7.31–7.36 (м, 3H), 7.43–

7.50 (м, 2H), 7.63 (с, 1H), 7.88 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 13.4, 14.2, 15.4, 61.6, 126.3, 128.5, 128.8, 129.5, 129.6, 130.3, 130.8, 132.2, 133.0, 133.4, 134.7, 135.4, 136.8, 141.7, 142.2, 144.5, 165.1, 196.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 416 $[\text{M}]^+$ (100), 370 (45). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{S}$ 417.1519, найдено 417.1506.

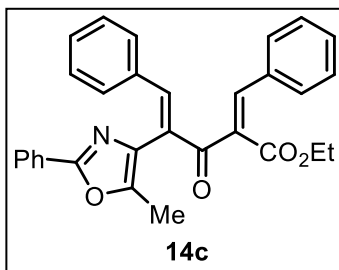
Этил-(2*Z*,4*E*)-2-бензилиден-4-(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)-3-оксо-5-



фенилпент-4-еноат (14b). Выход 0.39 г (43%), желтое масло.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3058, 2980, 2919, 1716, 1655, 1620, 1251, 1196, 755, 690. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.37 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.20 (3H, с), 4.35 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.97 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 7.06–7.55 (м, 11H), 7.80 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 7.89 (с, 1H), 8.00 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 14.3, 14.5, 61.8, 122.1, 122.4, 123.9, 124.1, 126.7, 128.6, 128.7; 129.0; 129.6; 130.2; 130.3; 130.5; 132.2; 133.5; 134.2; 138.6; 138.8; 139.3; 142.1; 147.1, 165.2, 195.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 452 $[\text{M}]^+$ (55), 406 (40), 249 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{S}$ 453.1519, найдено 453.1515.

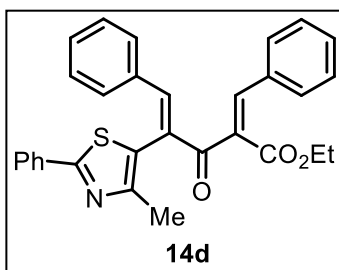
Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-оксо-5-



фенилпент-4-еноат (14c). Выход 0.75 г (81 %), желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2978, 1719, 1254, 1199, 1046, 692. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.35 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.87 (с, 3H), 4.36 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 7.20–7.57 (м, 13H), 7.82 (с, 1H), 7.84 (с, 1H), 7.92–8.03 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 10.5, 14.3, 61.7, 126.2, 127.5, 127.6, 128.0, 128.4, 129.0, 129.5, 130.0, 130.4,

130.8, 131.6, 132.1, 132.6, 133.0, 142.0, 145.5, 147.1, 160.3, 165.0, 170.4, 195.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 463 $[\text{M}]^+$ (20), 434 (25), 77 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{NO}_4$ 464.1856, найдено 464.1848.

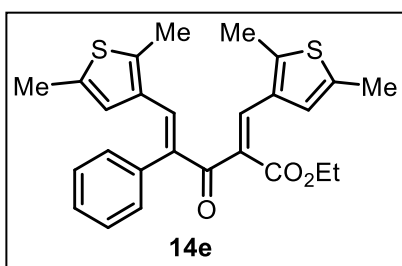
Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-3-оксо-5-



фенилпент-4-еноат (14d). Выход 0.51 г (53%), желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060, 2979, 2922, 1720, 1661, 1618, 1448, 1367, 1252, 1197, 1042, 1002, 760, 689. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.34 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.98 (с, 3H), 4.34 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 7.12–7.50 (м, 13H), 7.81 (с, 1H), 7.92–8.00 (м, 3H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 14.3, 15.7, 61.8, 123.6, 126.5, 128.4, 128.9,

129.0 (2C), 129.8, 130.1, 130.6 (2C), 130.7, 131.5, 133.1, 133.6, 134.0, 142.6, 146.9, 152.1, 164.8, 168.2, 195.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 479 $[\text{M}]^+$ (20), 173 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{S}$ 480.1628, найдено 480.1644.

Этил-(2Z,4E)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-

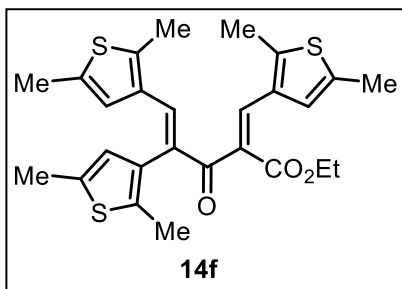


ил)метилен]-3-оксо-4-фенилпент-4-еноат (14e).

Выход 0.28 г (31%), желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2979, 2919, 1714, 1656, 1610, 1245, 1223, 701. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.12 (с, 3H), 2.33 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.48 (с, 3H), 4.26 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 5.62

(с, 1H), 6.71 (с, 1H), 7.10–7.19 (м, 2H), 7.34–7.43 (м, 3H), 7.63 (с, 1H), 7.73 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 13.5; 14.3; 15.1; 15.2; 61.3; 125.3; 125.4; 128.0; 128.4; 128.5; 128.7; 129.5; 130.0; 131.1; 132.7; 133.3; 135.1; 135.6; 136.0; 136.5; 137.7; 143.5; 165.9; 197.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 450 $[\text{M}]^+$ (25), 237 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{S}_2$ 451.1396, найдено 451.1383.

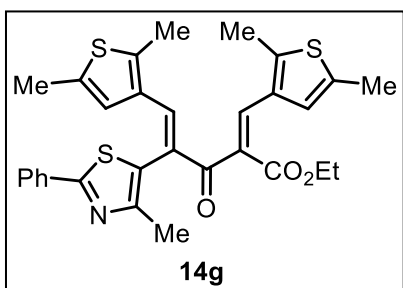
Этил-(2Z,4E)-4,5-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-ил)метилен]-3-оксопент-4-еноат (14f)



Выход 0.34 г (35%), желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2918, 1714, 1654, 1608, 1444, 1245, 1224, 1154. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.29 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.02 (с, 3H), 2.23 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 2.33 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 2.51 (с, 3H), 4.26 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 5.88 (с, 1H), 6.39 (с, 1H), 6.67 (с, 1H), 7.61 (с, 1H), 7.77 (с,

1H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 13.4, 13.5, 14.0, 14.3, 15.1, 15.2, 15.4, 61.3, 124.7, 125.3, 126.8, 128.8, 131.2, 131.6, 132.6, 133.0 (2C), 135.0, 136.2, 136.3 (2C), 136.6, 143.3, 165.9, 184.3, 196.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 484 $[\text{M}]^+$ (15), 245 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{S}_3$ 485.1273, найдено 485.1272.

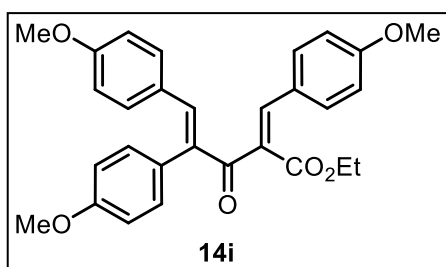
Этил-(2Z,4E)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-ил)метилен]-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-3-оксопент-4-еноат (14g)



Выход 0.67 г (61%), желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2918, 1714, 1655, 1604, 1245, 1224. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.14 (с, 3H), 2.21 (с, 3H), 2.33 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.52 (с, 3H), 4.29 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.07 (с, 1H), 6.62 (с, 1H), 7.40–

7.48 (м, 3H), 7.78 (с, 1H), 7.83 (с, 1H), 7.92–8.01 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 13.6 (2C), 14.3, 15.2 (2C), 15.6, 61.5, 124.1, 124.3, 125.0, 126.3, 126.5, 127.3, 128.9, 130.0, 131.0, 132.3, 133.7, 135.0, 136.8, 136.9, 138.9, 144.0, 145.2, 152.4, 165.6, 167.9, 196.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 547 $[\text{M}]^+$ (40), 121 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{S}_3$ 548.1382, найдено 548.1382.

Этил-(2Z,4E)-2-(4-метоксибензилиден)-4,5-бис(4-метоксифенил)-3-оксопент-4-еноат (14i)

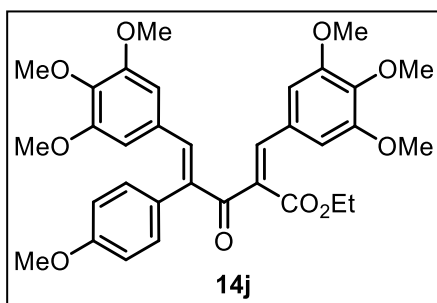


Выход 0.54 г (57%), желтое масло. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.74 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.85 (с, 3H), 4.27 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.67 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 6.86 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 6.93 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 6.98 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 7.07 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 7.44

(д, J = 8.4 Гц, 2H), 7.61 (с, 1H), 7.76 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 49.9, 55.2, 61.7, 62.7, 113.6 (2C), 113.9 (2C), 114.4 (2C), 124.0, 126.5, 128.7 (2C), 130.8, 130.9 (2C), 131.0 (2C), 132.1, 132.9, 133.2, 136.8, 158.6, 159.4, 160.5, 168.6, 199.7. Масс-спектр (EI, 70

eV): m/z (%) = 472 (39, [M]⁺), 399 (100), 312 (29), 239 (41). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₈O₆: 473.1951; найдено: 473.1959.

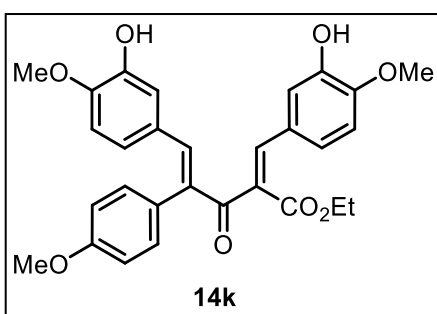
Этил-(2Z,4E)-4-(4-метоксифенил)-3-оксо-2-(3,4,5-триметоксибензилиден)-5-



(3,4,5-триметоксифенил)пент-4-еноат (14j).

Выход 0.63 г (53%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.34 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.55-3.57 (м, 6H), 3.79-3.83 (м, 12H), 3.89 (с, 3H), 4.31 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.31 (с, 2H), 6.73 (с, 2H), 6.94 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 7.05 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 7.56 (с, 1H), 7.74 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 55.3, 55.7 (2C), 56.1 (2C), 60.8, 60.9, 61.5, 107.5 (2C), 108.5 (2C), 114.4 (2C), 127.6, 128.7, 129.5, 131.0 (2C), 131.4, 139.4, 139.6, 141.6, 142.5, 152.6 (2C), 152.3 (2C), 159.5, 165.1, 196.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₃₃H₃₆O₁₀: 593.2374; найдено: 593.2381.

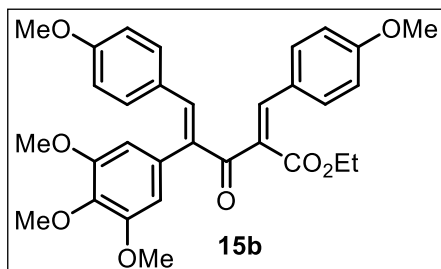
Этил-(2Z,4E)-2-(3-гидрокси-4-метоксибензилиден)-5-(3-гидрокси-4-



метоксифенил)-4-(4-метоксифенил)-3-оксопент-

4-еноат (14k). Выход 0.74 г (73%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.29 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 4.26 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 5.52 (с, 1H), 5.69 (с, 1H), 6.60-6.65 (м, 3H), 6.81 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 6.95 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 7.03-7.11 (м, 4H), 7.54 (с, 1H), 7.70 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 50.2, 55.2, 55.7, 61.7, 62.6, 110.1, 110.4, 111.0, 113.5, 113.9 (2C), 115.3, 119.3, 122.1, 123.9, 127.4, 131.0 (2C), 137.3, 145.0, 145.6, 146.0, 147.6, 150.2, 159.4, 168.4, 168.6, 199.7. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 504 (24, [M]⁺), 255 (100), 203 (74), 137 (64), 282 (21). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₈O₈: 505.1856; найдено: 505.1857.

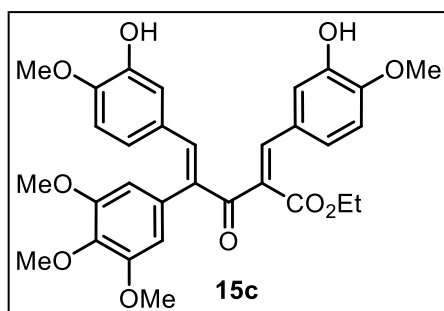
Этил-(2*Z*,4*E*)-2-(4-метоксибензилиден)-5-(4-метоксифенил)-3-оксо-4-(3,4,5-



триметоксифенил)пент-4-еноат (15b). Выход 0.65 г (61%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.33 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 3.73 (с, 6H), 3.77 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 4.30 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 6.33 (с, 2H), 6.71 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 6.87 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.01 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.45 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.64 (с, 1H), 7.74 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 55.3 (2C), 56.0, 61.0, 61.3, 106.4 (2C), 113.5, 113.9 (2C), 114.2 (2C), 126.1, 126.8, 129.2, 129.8, 131.1, 131.3, 132.1 (2C), 133.1 (2C), 138.0, 141.1, 142.6, 153.7, 161.0, 161.3, 165.4, 196.7.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₃₂O₈: 533.2167; найдено: 533.2170.

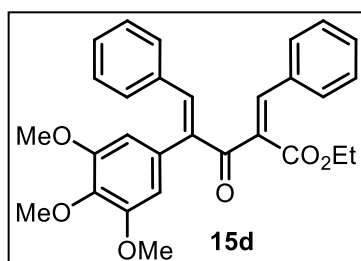
Этил-(2*Z*,4*E*)-2-(3-гидрокси-4-метоксибензилиден)-5-(3-гидрокси-4-метокси-



фенил)-3-оксо-4-(3,4,5-триметоксифенил)пент-4-еноат (15c). Выход 1.06 г (94%), светло-коричневое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.32 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 3.75 (с, 6H), 3.83 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 4.28 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 5.48 (уш с, 1H), 5.62 (уш с, 1H), 6.37 (с, 2H), 6.60-6.63 (м, 3H), 6.80 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H),

7.01 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H), 7.08 (с, 1H), 7.53 (с, 1H), 7.71 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 55.9, 56.0 (2C), 61.0, 61.3, 106.5 (3C), 110.2, 110.4, 115.6, 117.1, 124.1, 124.5, 126.8, 127.7, 130.1, 131.0, 137.8, 138.7, 141.3, 143.1, 145.1, 145.6, 148.1, 148.5, 153.7 (2C), 165.4, 196.6. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 564 (52, [M]⁺), 491 (100), 427 (49), 315 (58). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₃₂O₁₀ : 565.2071; найдено: 565.2068.

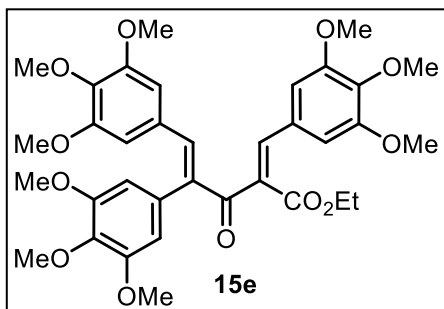
Этил-(2*Z*,4*E*)-2-бензилиден-3-оксо-5-фенил-4-(3,4,5-триметоксифенил)пент-4-



еноат (15d). Выход 0.82 г (87%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.35 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 3.68 (с, 6H), 3.91 (с, 3H), 4.32 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 6.27 (с, 2H), 7.04 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.18-7.23 (м, 3H), 7.34-7.38 (м, 2H), 7.45-7.50 (м, 2H), 7.65 (с, 1H), 7.82 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 56.0 (2C), 61.0,

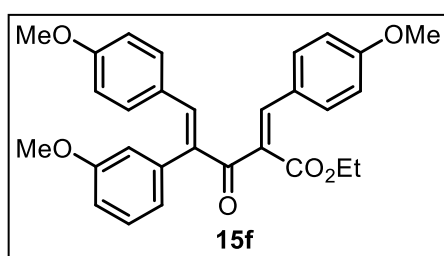
61.5, 106.5 (2C), 128.4 (2C), 128.8 (2C), 129.9, 130.1, 130.3 (2C), 130.7, 131.0 (2C), 132.3, 133.4, 134.2, 137.9, 140.0, 141.5, 142.8, 153.6, 165.0, 196.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₈O₆: 473.1948; найдено: 473.1959.

Этил-(2Z,4E)-3-оксо-2-(3,4,5-триметоксибензилиден)-4,5-бис(3,4,5-триметокси-



фенил)пент-4-еноат (15e).³² Выход 0.68 г (52%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.36 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.59 (с, 6H), 3.71 (с, 6H), 3.81 (с, 6H), 3.82 (с, 9H) 3.85 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 4.32 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.27 (с, 2H), 6.35 (с, 2H), 6.71 (с, 2H), 7.58 (с, 1H, CH), 7.70 (с, 1H, CH). Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 652 (14, [M]⁺), 359 (10), 313 (12), 181 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₃₅H₄₀O₁₂: 653.2584; найдено: 653.2593.

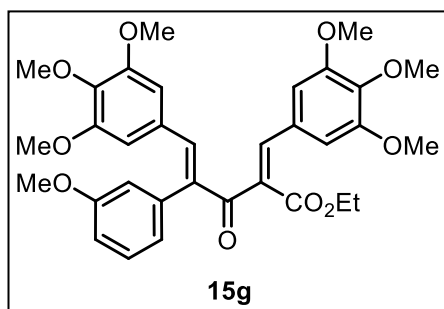
Этил-(2Z,4E)-2-(4-метоксибензилиден)-4-(3-метоксифенил)-5-(4-



метоксифенил)-3-оксопент-4-еноат (15f). Выход 0.43 г (46%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.74 (с, 6H), 3.81 (с, 3H), 4.32 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.67-6.73 (м, 4H), 6.86-7.03 (м, 6H), 7.32-7.35 (м, 1H), 7.45 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 7.63 (с, 1H), 7.76

(с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 55.1, 55.2, 55.3, 61.3, 113.8 (2C), 114.3 (2C), 114.9, 121.9, 126.0, 126.9, 129.7, 129.9, 132.2 (2C), 133.0 (2C), 137.3, 138.2, 141.3, 142.6, 160.0, 160.9, 161.3, 165.4, 196.6. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 472 (4, [M]⁺), 399 (23), 233 (25), 121 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₈O₆: 473.1940 ; найдено: 473.1959.

Этил-(2Z,4E)-4-(3-метоксифенил)-3-оксо-2-(3,4,5-триметоксибензилиден)-5-(3,4,5-триметоксифенил)пент-4-еноат (15g). Выход 0.83 г (70%), желтое масло. ¹H

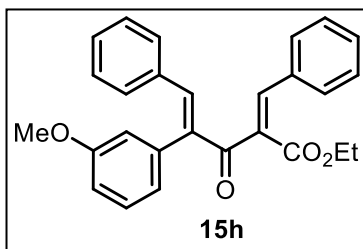


ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.35 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.55 (с, 6H), 3.73 (с, 6H), 3.80-3.82 (м, 9H), 3.83 (с, 3H), 4.32 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.32 (с, 2H), 6.62 (с, 1H), 6.73 (с, 2H), 6.90 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 7.32 (т, J = 7.9 Гц, 1H), 7.57 (с, 1H), 7.74

(с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 55.2, 55.7 (2C), 56.1 (2C), 60.8, 60.9, 61.5, 107.5 (2C), 108.6 (2C), 113.9, 114.8, 121.9, 128.8, 129.2, 130.0, 131.4, 137.1, 139.5, 139.8, 140.1, 141.7, 142.4, 152.7 (2C), 153.2 (2C), 160.2, 165.1, 196.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₃₃H₃₆O₁₀: 593.2376; найдено: 593.2381.

³² ЯМР ¹³C спектр не был получен из-за неустойчивости в растворе CDCl₃.

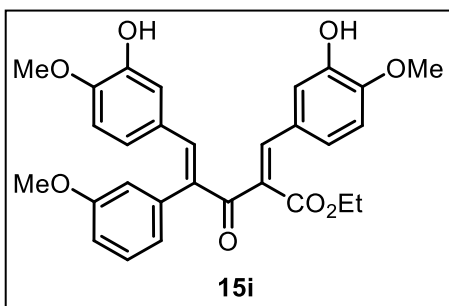
Этил-(2*Z*,4*E*)-2-бензилиден-4-(3-метоксифенил)-3-оксо-5-фенилпент-4-еноат



(15h). Выход 0.41 г (50%), желтое масло. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.35 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.74 (с, 3H), 4.33 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.64-6.67 (м, 1H), 6.71 (д, J = 7.5 Гц, 2H), 6.94 (д, J = 6.0 Гц, 1H), 7.03 (д, J = 7.5 Гц, 2H), 7.13-7.24 (м, 3H), 7.31-7.40 (м, 4H), 7.48-7.52 (м, 2H), 7.67 (с, 1H), 7.86 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75

МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 55.1, 61.6, 114.0, 114.8, 121.8, 128.3 (2C), 128.8 (2C), 129.8, 129.9, 130.1 (2C), 130.3, 131.0 (2C), 132.1, 133.3, 134.2, 136.6, 140.2, 141.8, 142.9, 159.9, 165.0, 196.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_4$: 435.1560; найдено: 435.1567.

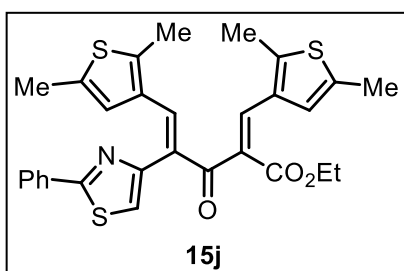
Этил-(2*Z*,4*E*)-2-(3-гидрокси-4-метоксибензилиден)-5-(3-гидрокси-4-



метоксифенил)-4-(3-метоксифенил)-3-охопент-4-еноат (15i). Выход 0.41 г (41%), желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.32 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.77 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 4.29 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.55-7.10 (м, 9H), 7.28-7.34 (м, 1H), 7.57 (с, 1H), 7.73 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 55.2,

55.9 (2C), 61.3, 110.2, 110.5, 114.0, 114.8, 116.0, 116.8, 121.9, 123.7, 124.7, 126.8, 127.8, 129.9, 130.1, 137.0, 138.7, 141.5, 142.9, 145.1, 145.6, 148.1, 148.5, 160.0, 165.4, 196.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_8$: 505.1857; найдено: 505.1842.

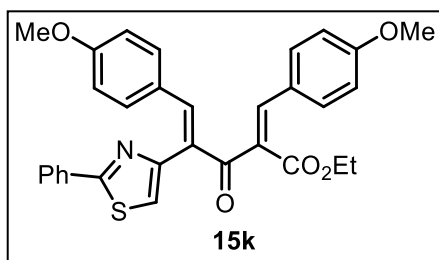
Этил-(2*Z*,4*E*)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-



ил)метилен]-3-оксо-4-(2-фенилтиазол-4-ил)пент-4-еноат (15j). Выход 0.48 г (45%), желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2919, 1711, 1606, 1246, 1224. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.30 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.18 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 2.47 (с, 3H), 4.27 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 5.96

(с, 1H), 6.87 (с, 1H), 7.22 (с, 1H), 7.35-7.50 (м, 3H), 7.72 (с, 1H), 7.78 (с, 1H), 7.85-7.95 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.5, 13.7, 14.3, 15.1, 15.3, 61.3, 119.3, 125.0, 125.4, 125.5, 126.7, 128.5, 128.9, 130.0, 131.2, 132.5, 133.4, 133.8, 135.6, 136.5, 136.6, 143.8, 144.4, 150.5, 165.8, 167.2, 196.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 533 $[\text{M}]^+$ (30), 324 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{S}_3$: 534.1226; найдено: 534.1220.

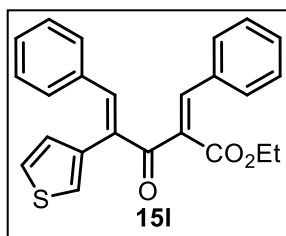
Этил-(2Z,4E)-2-(4-метоксибензилиден)-5-(4-метоксифенил)-3-оксо-4-(2-



фенилтиазол-4-ил)пент-4-еноат (15k). Выход 0.43 г (41%), Светло-коричневое твердое вещество. Т. пл. 84-86 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.29 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.77 (с, 3H), 3.79 (с, 3H), 4.30 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.73 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 6.88 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 7.11 (д, J = 8.7

Гц, 2H), 7.17 (с, 1H), 7.41-7.44 (м, 3H), 7.51 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 7.74 (с, 1H), 7.82 (с, 1H), 7.86-7.91 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 55.3 (2C), 61.3, 113.9 (2C), 114.3 (2C), 118.8, 125.9, 126.6 (2C), 126.9, 128.8 (2C), 129.6, 129.9, 132.2, 132.4 (2C), 133.0 (2C), 133.7, 141.6, 144.6, 150.4, 161.2, 161.3, 165.4, 167.7, 195.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+Na]⁺ вычислено для C₃₁H₂₇NO₅S: 548.1502; найдено: 548.1496.

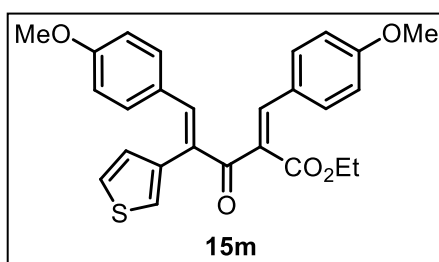
Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-3-оксо-5-фенил-4-(тиофен-3-ил)пент-4-еноат (15l).



Выход 0.57 г (74%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.33 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 4.31 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.81 (д, J = 4.9 Гц, 1H), 7.03-7.07 (м, 2H), 7.09-7.12 (м, 1H), 7.16-7.25 (м, 3H), 7.34-7.39 (м, 4H), 7.44-7.49 (м, 2H), 7.67 (с, 1H), 7.84 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 61.6, 124.9, 125.7, 128.3 (2C), 128.6, 128.8 (2C),

129.8, 130.1 (2C), 130.3, 130.6 (2C), 132.2, 133.3, 134.4, 134.6, 135.4, 141.9, 143.3, 165.0, 196.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₂₄H₂₀O₃S: 389.1198; найдено: 389.1206.

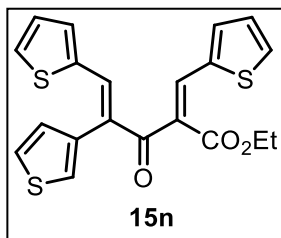
Этил-(2Z,4E)-2-(4-метоксибензилиден)-5-(4-метоксифенил)-3-оксо-4-(тиофен-



3-ил)пент-4-еноат (15m). Выход 0.64 г (71%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.78 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 4.29 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.73 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 6.85-6.89 (м, 3H), 7.04 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 7.13-7.15 (м, 1H), 7.37-7.40 (м, 1H), 7.45 (д, J

= 8.8 Гц, 2H), 7.68 (с, 1H), 7.76 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 55.3 (2C), 61.3, 113.9 (2C), 114.3 (2C), 124.5, 125.8, 125.9, 127.1, 128.7, 129.7, 132.1 (2C), 132.7 (2C), 133.3, 135.2, 141.3, 143.2, 161.0, 161.3, 165.4, 196.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+Na]⁺ вычислено для C₂₆H₂₄O₅S: 471.1237; найдено: 471.1226.

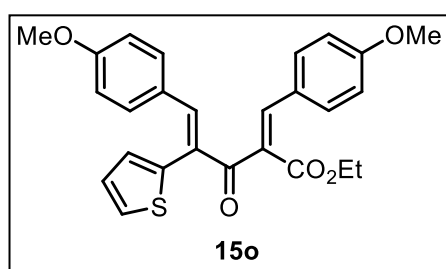
(2Z,4E)-Этил-3-оксо-5-(тиофен-2-ил)-2-(тиофен-2-илметил)-4-(тиофен-3-



ил)пент-4-еноат (15n). Выход 0.53 г (66%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 117-118 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.32 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 4.28 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.95 (д, J = 4.9 Гц, 1H), 6.98-7.01 (м, 1H), 7.08 (дд, J = 4.9 Гц, J = 3.8 Гц, 1H), 7.24-7.26 (м, 2H), 7.34-7.38 (м, 2H), 7.46-7.50 (м, 2H), 7.90 (с, 1H), 8.00 (с, 1H). ^{13}C

ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 61.5, 125.8, 126.7, 127.0, 127.9, 128.3, 129.0, 131.3, 132.3, 132.6, 133.7, 133.9, 134.1, 134.9, 136.5, 133.6, 138.7, 164.9, 194.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}_3$: 401.0326; найдено: 401.0334.

(2Z,4Z)-Этил-2-(4-метоксибензилиден)-5-(4-метоксифенил)-3-оксо-4-(тиофен-



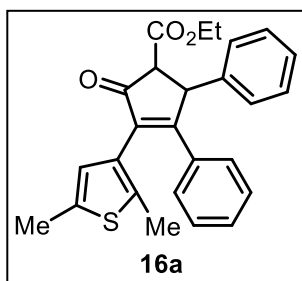
2-ил)пент-4-еноат (15o). Выход 0.44 г (49%), темно-коричневое масло. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.79 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 4.28 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.73 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 6.83-6.87 (м, 3H), 7.05-7.10 (м, 3H), 7.42-7.45 (м, 3H), 7.74-7.78 (м, 2H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 55.3 (2C), 61.4, 114.0 (2C), 114.3 (2C), 125.9, 126.7, 127.1, 127.4, 128.0, 130.9, 132.2 (2C), 133.1 (2C), 136.0, 141.5, 144.8, 161.3, 165.3, 196.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$: 471.1227; найдено: 471.1237.

Кислотно-катализируемая циклизация дивинилкетон. Метод А (использование хлорида олова(IV)). Раствор дивинилкетона **14** или **15** (0.4 ммоль) в сухом дихлорметане (4 мл) охлаждали до 0 °С и прибавляли хлорид олова(IV) SnCl_4 (0.10 мл, 0.8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до завершения реакции (ТСХ контроль), выливали в лед (100 мл) и экстрагировали дихлорметаном (3 × 30 мл). Объединенные органические фазы промывали 5% раствором гидрокарбоната натрия NaHCO_3 (2 × 75 мл), водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 4:1, 6:1 или 10:1).

Метод В (использование хлористого водорода). Раствор дивинилкетона **14** или **15** (0.4 ммоль) в сухом дихлорметане (4 мл) охлаждали до 0 °С и пропускали газообразный хлористый водород в течение 1 мин. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до завершения реакции (ТСХ контроль), выливали в лед (100 мл) и экстрагировали дихлорметаном (3 × 30 мл). Объединенные органические фазы промывали 5% раствором гидрокарбоната натрия NaHCO₃ (75 мл), водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 4:1, 6:1 или 10:1).

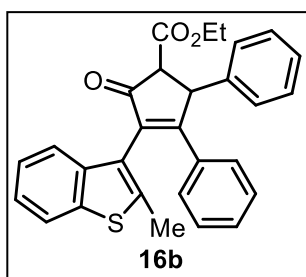
Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-



карбоксилат (16a). Дивинилкетон: **14a**. Выход (метод А): 70 мг (42%). Желтые кристаллы, т. пл. 146–146.5 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2978, 2917, 1727, 1708, 1164, 699. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.33 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.98 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 3.59 (д, J = 2.7 Гц, 1H), 4.27 (кв, J = 7.1 Гц, 1H) и 4.30 (кв, J = 7.1 Гц, 1H), 5.06 (д, J = 2.7 Гц, 1H), 6.54 (с, 1H), 7.16–7.30 (м, 10H). ¹³C ЯМР (300 МГц,

CDCl₃): δ = 14.1, 14.3, 15.3, 50.7, 61.9, 62.3, 126.5, 127.1, 127.3, 127.7, 128.4, 128.9, 129.5, 131.0, 133.0, 134.4, 135.3, 136.6, 141.0, 168.4, 169.6, 199.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 416 [M]⁺ (90), 343 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₆H₂₅O₃S: 417.1519; найдено: 417.1531.

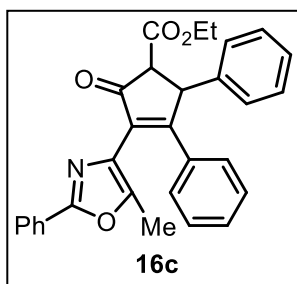
Этил-3-(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-



карбоксилат (16b). Дивинилкетон: **14b**. Выход (метод А): 114 мг (63%), коричневое аморфное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2922, 1703, 1170, 1153, 762, 698. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.22–1.40 (м, 3H), 2.53 (с, 3H), 3.59–3.76 (м, 1H), 4.21–4.40 (м, 2H), 5.13–5.29 (м, 1H), 7.00–7.54 (м, 14H). ¹³C ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 14.6, 15.3, 51.0, 51.2, 62.1, 121.9, 122.2, 123.8, 124.5, 127.6, 128.4,

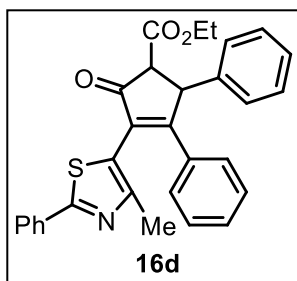
128.6, 129.0, 129.6, 130.4, 133.9, 134.4, 138.2, 138.8, 139.5, 140.8, 141.0, 168.5, 171.6, 199.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 452 [M]⁺ (100), 343 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₅O₃S: 453.1519; найдено: 453.1519.

Этил-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-



ен-1-карбоксилат (16c). Дивинилкетон: **14c**. Выход (метод А, кипячение): 87 мг (47%). Белый порошок, т. пл. 166–169 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2963, 2925, 1735, 1708, 1261, 1096, 1024, 802, 696. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.33 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.09 (с, 3H), 3.64 (д, J = 3.1 Гц, 1H), 4.24–4.35 (м, 2H), 5.13 (д, J = 3.1 Гц, 1H), 7.14–7.30 (м, 8H), 7.37–7.45 (м, 5H), 7.94–8.03 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 14.2, 51.1, 61.6, 62.4, 124.7, 127.3, 127.5, 128.1, 128.4, 128.7, 128.8, 129.1, 130.1, 130.7, 131.5, 133.1, 133.8, 140.4, 147.9, 168.4, 170.4, 172.4, 198.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 463 $[\text{M}]^+$ (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{NO}_4$: 464.1856; найдено: 464.1870.

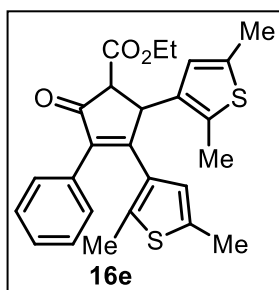
Этил-3-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-



1-карбоксилат (16d). Дивинилкетон: **14d**. Выход (метод А): 105 мг (55%). Желтые кристаллы, т. пл. 118–120 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3058, 2982, 2918, 1704, 1460, 1243, 1177, 1006, 762, 700. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.34 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.03 (с, 3H), 3.65 (д, J = 2.3 Гц, 1H), 4.23–4.27 (м, 2H), 5.09 (д, J = 2.3 Гц, 1H), 7.14–7.34 (м, 10H), 7.39–7.46 (м, 3H), 7.89–7.98 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 14.3, 16.6, 51.3, 62.2 (2C), 120.7, 126.5, 127.6, 127.7, 128.6, 128.8, 129.0, 129.3, 130.1, 130.5, 130.9, 133.6, 134.0, 140.4, 152.6, 168.0, 168.2, 172.1, 198.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 479 $[\text{M}]^+$ (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{S}$: 480.1628; найдено: 480.1616.

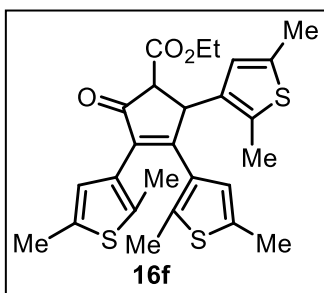
Этил-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-оксо-4-фенилциклопент-3-ен-1-

карбоксилат (16e). Дивинилкетон: **14e**. Выход (метод А): 108 мг (60%), коричневое



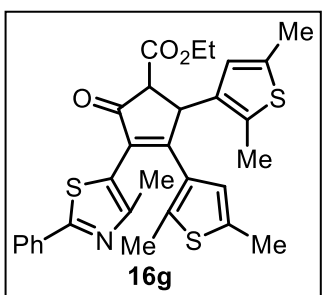
твердое вещество, т. пл. 135–137 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2918, 1726, 1698, 1618, 1443, 1163, 1123, 1023, 697. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.32 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.70 (с, 3H), 2.30 (с, 6H), 2.32 (с, 3H), 3.59 (д, J = 2.3 Гц, 1H), 4.21–4.32 (м, 2H), 4.74 (д, J = 2.3 Гц, 1H), 6.24 (с, 1H), 6.32 (с, 1H), 7.24–7.35 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 12.9, 14.3, 15.2 (2C), 15.3, 45.6, 61.0, 61.9, 123.7, 124.7, 128.0, 128.3, 128.4, 129.0, 129.1, 131.7, 132.0, 132.9, 135.0, 136.4, 136.7, 136.9, 137.6, 168.4, 168.7, 199.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 450 $[\text{M}]^+$ (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{S}_2$: 451.1396; найдено: 451.1407.

Этил-2,3,4-трис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-оксоциклопент-3-ен-1-



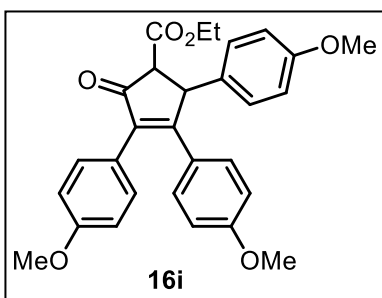
карбоксилат (16f). Дивинилкетон: **14f**. Выход (метод А): 136 мг (70%), светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 123–125 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2917, 1735, 1704, 1441, 1248, 1220, 1143, 1021. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.79 (с, 3H), 1.94 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 2.31 (с, 6H), 2.36 (с, 3H), 3.49 (д, J = 2.8 Гц, 1H), 4.20–4.30 (м, 2H), 4.75 (д, J = 2.8 Гц, 1H), 6.19 (с, 1H), 6.29 (с, 1H), 6.45 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 12.9, 14.2, 14.3, 15.1, 15.2 (2C), 15.3, 45.5, 60.8, 61.8, 123.7, 124.5, 126.5, 128.2, 132.5, 132.6, 134.5, 135.4, 135.9, 136.0, 136.5, 136.7, 137.7, 167.8, 168.7, 199.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 484 $[\text{M}]^+$ (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{S}_3$: 485.1273; найдено: 485.1271.

Этил-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(4-метил-2-фенилтиазол-5-ил)-5-



оксо-пент-3-ен-1-карбоксилат (16g). Дивинилкетон: **14g**. Выход (метод А): 164 мг (75%). Желтые кристаллы, т. пл. 160–163 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2960, 2917, 1726, 1704, 1612, 1435, 1156, 1018, 762, 691. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.32 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.89 (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 2.33 (с, 9H), 3.58 (д, J = 2.6 Гц, 1H), 4.22–4.34 (м, 2H), 4.83 (д, J = 2.6 Гц, 1H), 6.21 (с, 1H), 6.31 (с, 1H), 7.37–7.48 (м, 3H), 7.87–7.96 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 13.0, 14.3, 14.7, 15.2, 15.3, 16.8, 45.8, 60.6, 62.1, 121.2, 123.5, 124.4, 126.5, 128.4, 129.0, 130.2, 132.1, 133.0, 133.6, 134.7, 137.1, 137.4, 138.2, 152.9, 167.9, 168.3, 169.4, 198.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 547 $[\text{M}]^+$ (10), 308 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): найдено, m/z : 548.1374 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{S}_3$. вычислено, m/z : 548.1382.

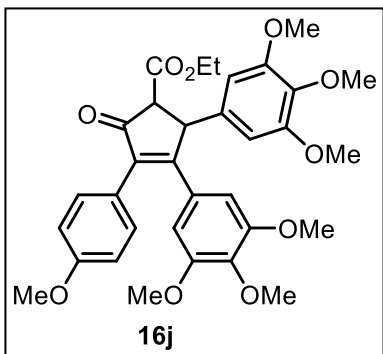
Этил-2,3,4-трис(4-метоксифенил)-5-оксоциклопент-3-енкарбоксилат (16i).



Дивинилкетон: **14i**. Выходы: 0.159 г (84%, метод А); 0.170 г (90%, метод В). Светло-коричневое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.54 (д, J = 2.5 Гц, 1H), 3.72–3.75 (м, 6H), 3.92 (с, 3H), 4.20–4.32 (м, 2H), 4.91 (д, J = 2.7 Гц, 1H), 6.66 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 6.77 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 6.88 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 7.07 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 7.18 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 7.24 (д, J = 8.7 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 49.9, 55.1, 55.2 (2C), 61.7, 62.7, 113.6 (2C), 114.0 (2C), 114.4 (2C), 124.0, 126.5, 128.7 (2C), 130.9 (2C), 131.0

(2C), 133.2, 136.8, 158.6, 159.4, 160.5, 168.7, 199.7. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 472 (57, [M]⁺), 398 (100), 223 (44), 135 (48). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₈O₆: 473.1953; найдено: 473.1959.

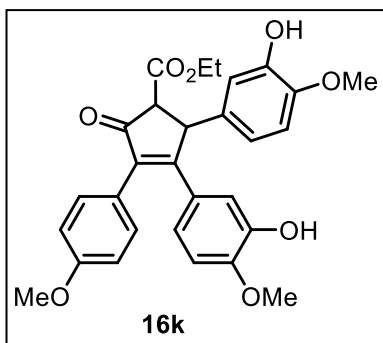
Этил-2-(4-метоксифенил)-3,4-ди(3,4,5-триметоксифенил)-5-оксоциклопент-3-ен-1-карбоксилат (16j). Дивинилкетон: **14j**. Выходы:



0.149 г (63%, метод А); 0.189 г (80%, метод В). Светло-желтое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.35 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.50 (с, 6H), 3.63 (д, J = 2.0 Гц, 1H), 3.79 (с, 6H), 3.81-3.84 (м, 9H), 4.27-4.35 (м, 2H), 4.83 (д, J = 2.1 Гц, 1H), 6.43 (с, 2H), 6.45 (с, 2H), 6.91 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 7.27-7.30 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 51.1, 55.3, 55.7

(2C), 56.2 (2C), 60.8 (2C), 62.0, 62.4, 104.6 (2C), 106.9 (2C), 114.0 (2C), 123.8, 129.2, 131.1 (2C), 136.9, 137.3, 137.9, 139.3, 152.6 (2C), 153.8 (2C), 159.6, 167.9, 168.4, 199.4. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 592 (100, [M]⁺), 546 (24), 518 (87), 149 (48). 472 (57, [M]⁺), 398 (100), 223 (44), 135 (48). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₃₃H₃₆O₁₀: 593.2385; найдено: 593.2381.

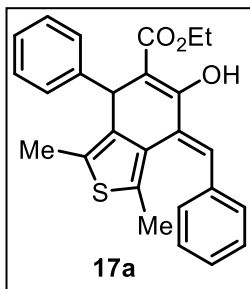
Этил-2,3-бис(3-гидрокси-4-метоксифенил)-4-(4-метоксифенил)-5-оксоциклопент-3-енкарбоксилат (16k). Дивинилкетон:



14k. Выходы 0.149 г (74%, метод А); 0.171 г (85%, метод В). Светло-коричневое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.32 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.53 (д, J = 2.6 Гц, 1H), 3.83 (с, 9H), 4.21-4.31 (м, 2H), 4.84 (д, J = 2.5 Гц, 1H), 5.45(с, 1H), 5.56 (с, 1H), 6.63 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 6.68-6.72 (м, 2H), 6.80 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 6.88 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 7.24 (д, J = 8.6 Гц, 2H). ¹³C ЯМР

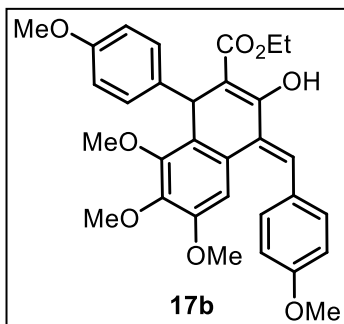
(75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 50.2, 55.2, 55.7, 55.8, 61.8, 62.6, 110.1, 111.0, 113.5, 113.9 (2C), 115.3, 119.4, 122.1, 123.8, 127.4, 131.0 (2C), 134.3, 137.3, 145.0, 145.6, 145.9, 147.6, 159.4, 168.4, 168.6, 199.8. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 504 (48, [M]⁺), 458 (28), 430 (100), 31 (56). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₈O₈: 505.1850; найдено: 505.1857.

Этил-(*E*)-7-бензилиден-6-гидрокси-1,3-диметил-4-фенил-4,7-дигидробензо



[*c*]тиофен-5-карбоксилат (17a). Дивинилкетон: **14a**. Выход (метод А): 42 мг (25%). Белое твердое вещество, т. пл. 165–166 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2971, 2912, 1638, 1584, 1406, 1276, 1264, 1036, 841, 694. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.35 (т, J = 7.1, 3H), 1.75 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 4.28 (кв, J = 7.1, 2H), 5.04 (с, 1H), 7.16–7.21 (м, 1H), 7.24–7.30 (м, 3H), 7.32–7.38 (м, 2H), 7.40 (д, J = 7.5, 2H), 7.46–7.51 (м, 3H), 12.87 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.9, 14.3, 16.1, 40.9, 61.0, 101.9, 126.3, 127.7, 127.8, 128.2, 128.6, 128.7, 128.9, 129.0, 130.5 (2C), 132.4, 136.5, 137.7, 144.4, 170.0, 172.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 416 [M]⁺ (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [$\text{M}+\text{H}$]⁺ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{S}$: 417.1519; найдено: 417.1534.

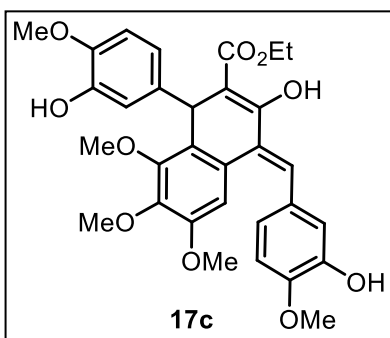
Этил-(*E*)-3-гидрокси-6,7,8-триметокси-4-(4-метоксибензилиден)-1-(4-метокси-



фенил)-1,4-дигидронафталин-2-карбоксилат (17b).

Дивинилкетон: **15b**. Выходы: 0.053 г (25%, метод А); 0.096 г (45%, метод В). Желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.36 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.43 (с, 3H), 3.63 (с, 3H), 3.77 (с, 3H), 3.84 (с, 3H), 3.85 (с, 3H), 4.27 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 5.32 (с, 1H), 6.79 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 6.86 (с, 1H), 6.91 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.32 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 7.49–7.53 (м, 3H), 12.67 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 38.6, 55.2, 55.3, 55.4, 60.6 (2C), 60.8, 102.0, 107.2, 113.5 (2C), 113.8 (2C), 126.7, 127.4, 128.2, 128.9, 129.0, 129.2 (2C), 131.1 (2C), 137.3, 141.9, 150.4, 151.2, 157.8, 159.5, 166.9, 172.1. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 532 (12, [M]⁺), 459 (19), 121 (35), 57 (47), 29 (100), 15 (45). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [$\text{M}+\text{H}$]⁺ вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_8$: 533.2165; найдено: 533.2170.

Этил-(*E*)-3-гидрокси-4-(3-гидрокси-4-метоксибензилиден)-1-(3-гидрокси-4-

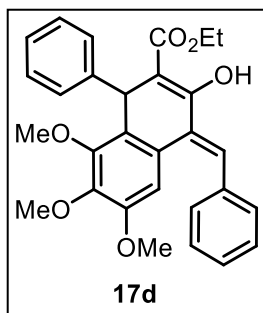


метоксифенил)-6,7,8-триметокси-1,4-дигидронафталин-2-карбоксилат (17c).

Дивинилкетон: **15c**. Выходы: 0.102 г (45%, метод А); 0.180 г (80%, метод В). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. = 167–168 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.37 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.45 (с, 3H), 3.65 (с, 3H), 3.83 (с, 6H), 3.92 (с, 3H), 4.27 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 5.28 (с, 1H), 5.49 (с, 1H), 5.61 (с, 1H), 6.72 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 6.83 (с, 1H), 6.86 (с, 1H), 6.87 (с, 1H), 7.00 (с, 1H), 7.06 (дд, J = 8.3 Гц, J = 1.7 Гц, 1H),

7.18 (с, 1H), 7.47 (с, 1H), 12.66 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.2, 38.7, 55.5, 55.9, 56.0, 60.6, 60.7, 60.8, 102.0, 107.5, 110.3, 110.5, 114.8, 115.4, 119.5, 122.3, 126.6, 127.2, 128.5, 129.2, 129.8, 138.4, 142.0, 144.8, 145.0, 145.3, 146.5, 150.4, 151.2, 166.9, 172.1$. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 564 (2, $[\text{M}]^+$), 45 (34), 31 (100), 15 (17). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$: 565.2065; найдено: 565.2068.

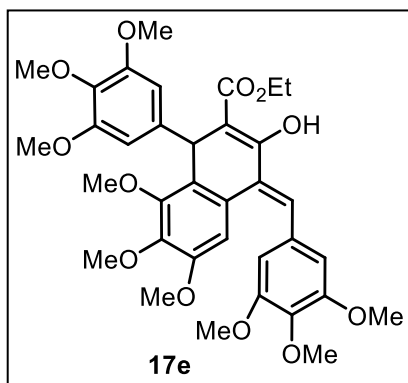
Этил-(E)-4-бензилиден-3-гидрокси-6,7,8-триметокси-1-фенил-1,4-дигидро



нафталин-2-карбоксилат (17d). Дивинилкетон: **15d**. Выходы: 0.123 г (65%, метод В). Бесцветные кристаллы, т. пл. 137-139°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.36$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H), 3.33 (с, 3H), 3.60 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 4.27 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H), 5.36 (с, 1H), 7.17 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.23-7.32 (м, 3H), 7.35-7.43 (м, 4H), 7.53 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.62 (с, 1H), 12.69 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.2, 39.6, 55.2,$

60.5, 60.6, 60.9, 102.3, 107.5, 126.0, 126.4, 127.1, 127.9, 128.1 (2C), 128.4 (2C), 128.5 (2C), 129.4 (2C), 129.7, 132.0, 136.9, 142.0, 145.1, 150.4, 151.3, 166.6, 172.0. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 472 (3, $[\text{M}]^+$), 399 (9), 349 (14), 29 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_6$: 495.1764; найдено: 495.1778.

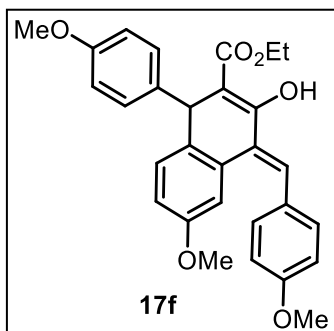
Этил-(E)-3-гидрокси-6,7,8-триметокси-4-(3,4,5-триметоксибензилиден)-1-



(3,4,5-триметоксибензил)-1,4-дигидронафталин-2-карбоксилат (17e). Дивинилкетон: **15e**. Выходы: 0.136 г (52%, метод А); 0.214 г (82%, метод В). Желтое твердое вещество, т. пл. 164-165°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.39$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H), 3.47 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 3.75 (с, 6H), 3.77 (с, 6H), 3.80 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 4.30 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H), 5.29 (с, 1H), 6.66 (с, 2H), 6.77 (с, 2H), 6.85 (с,

1H), 7.49 (с, 1H), 12.68 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.3, 39.7, 55.6, 56.0$ (2C), 56.2 (2C), 60.7 (2C), 60.8, 60.9 (2C), 102.2, 105.2 (2C), 106.8 (2C), 107.4, 126.2, 127.2, 128.9, 129.6, 131.6, 136.3, 138.3, 140.7, 142.1, 150.4, 151.3, 152.7, 153.1, 166.9, 171.9. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 652 (100, $[\text{M}]^+$), 606 (61), 579 (49), 439 (51), 181 (35). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_{12}$: 653.2601; найдено: 653.2593.

Этил-(E)-3-гидрокси-6-метокси-4-(4-метоксибензилиден)-1-(4-метоксифенил)-

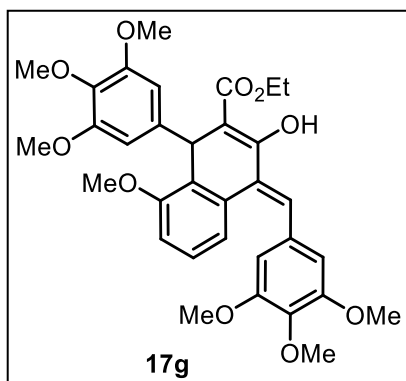


1,4-дигидронафталин-2-карбоксилат (17f).

Дивинилкетон: **15f**. Выходы: 0.153 г (81%, метод В). Желтое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.32 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.46 (с, 3H), 3.76 (с, 3H), 3.84 (с, 3H), 4.25 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 4.99 (с, 1H), 6.73 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 6.79 (д, J = 7.5 Гц, 2H), 6.88 (д, J = 7.5 Гц, 2H), 7.16 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 7.25 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 7.47 (д, J = 7.4 Гц, 2H), 7.58 (с, 1H, CH), 12.70 (с, 1H, OH). ¹³C

ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 44.5, 55.0, 55.2, 55.3, 60.8, 101.3, 111.9, 113.9 (4C), 115.7, 128.2, 128.3 (2C), 128.7, 129.6, 130.1, 131.1 (2C), 131.7, 132.9, 137.9, 157.0, 158.0, 159.6, 167.2, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₈O₆: 473.1950; найдено: 473.1959.

Этил-(E)-3-гидрокси-8-метокси-4-(3,4,5-триметоксибензилиден)-1-(3,4,5-



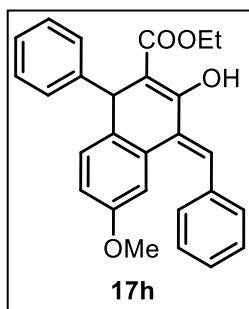
триметоксифенил)-1,4-дигидронафталин-2-

карбоксилат (17g). Дивинилкетон: **15g**. Выходы: 0.123

г (52%, метод В). Желтое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.35 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.51 (с, 3H), 3.72 (с, 6H), 3.77 (с, 6H), 3.80 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 4.28 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 4.94 (с, 1H), 6.59 (с, 2H), 6.74-6.79 (м, 3H), 7.07 (д, J = 2.5 Гц, 1H), 7.20 (д, J = 8.5 Гц, 1H), 7.54 (с, 1H),

12.70 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 45.7, 55.0, 56.0 (2C), 56.1 (2C), 60.7, 60.9 (2C), 101.7, 104.4 (2C), 106.9 (2C), 112.5, 115.8 (2C), 119.8, 129.5 (2C), 129.9, 131.3 (2C), 132.6, 141.3, 153.1 (2C), 153.2 (2C), 157.0, 167.1, 171.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+Na]⁺ вычислено для C₃₃H₃₆O₁₀: 615.2196; найдено: 615.2201.

Этил-(E)-4-бензилиден-3-гидрокси-6-метокси-1-фенил-1,4-дигидронафталин-2-



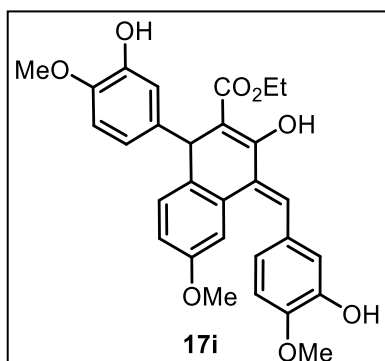
карбоксилат (17h). Дивинилкетон: **15ч**. Выходы: 0.125 г (76%,

метод В). Светло-желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.30-1.36 (м, 3H), 3.40 (с, 3H), 4.24-4.32 (м, 2H), 5.07 (с, 1H), 6.76 (дд, J = 8.5 Гц, J = 2.7 Гц, 1H), 6.91 (д, J = 2.5 Гц, 1H), 7.18-7.23 (м, 2H), 7.31-7.36 (м, 7H), 7.50-7.55 (м, 2H), 7.72 (с, 1H), 12.78 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 45.5, 54.8, 60.9, 101.6, 112.1, 116.1, 126.3, 127.4 (2C),

128.1, 128.5 (4C), 129.4 (2C), 129.7 (2C), 130.4, 131.3, 132.5, 136.8, 145.6, 157.0, 166.9,

172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ вычислено для $C_{27}H_{24}O_4$: 435.1571; найдено: 435.1567.

Этил-(E)-3-гидрокси-4-(3-гидрокси-4-метоксибензилиден)-1-(3-гидрокси-4-

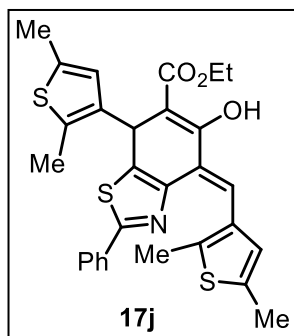


метоксифенил)-6-метокси-1,4-дигидронафте-2-карбоксилат (17i). Дивинилкетон: **15i**. Выходы: 0.081 г

(40%, метод В). Желтое аморфное вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.22 (т, J = 7.2 Гц, 3H), 3.37 (с, 3H), 3.73 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 4.16 (м, 2H), 4.84 (с, 1H), 5.54 (с, 1H), 5.61 (с, 1H), 6.74 (д, J = 8.3 Гц, 1H), 6.74 (д, J = 8.3 Гц, 1H), 6.80 (дд, J = 8.3, 2.1 Гц, 1H), 6.82 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 6.94 (д, J = 2.1 Гц,

1H), 7.03 (дд, J = 8.4, 1.5 Гц, 1H), 7.05 (д, J = 2.6 Гц, 1H), 7.13 (д, J = 1.8 Гц, 1H), 7.17 (д, J = 8.6 Гц, 1H), 7.44 (с, 1H), 12.58 (уш с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.2, 44.7, 55.0, 55.9, 60.0, 60.8, 101.2, 110.5, 110.6, 112.1, 113.8, 115.4, 115.7, 118.6, 122.2, 128.4, 129.5, 129.6, 130.2, 131.5, 132.6, 139.0, 144.8, 145.3, 145.4, 146.5, 156.9, 167.1, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ вычислено для $C_{29}H_{28}O_8$: 527.1670; найдено: 527.1676.

Этил-(E)-7-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-((2,5-диметилтиофен-3-ил)метилен)-5-



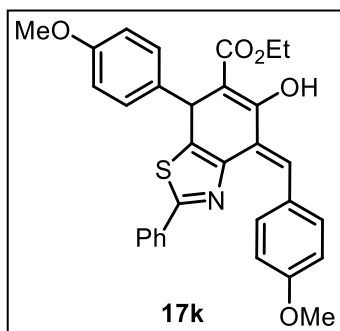
гидрокси-2-фенил-4,7-дигидробензо[d]тиазол-6-

карбоксилат (17j). Дивинилкетон: **15j**. Выход (метод А, кипячение): 85 мг (40%). Желтые кристаллы, т. пл. 171–172 °С.

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.22 (т, J = 6.8 Гц, 3H), 2.29 (с, 3H), 2.49 (с, 6H), 2.52 (с, 3H), 4.11–4.30 (м, 2H), 5.33 (с, 1H), 6.29 (с, 1H), 7.30–7.45 (м, 4H), 7.65 (с, 1H), 7.75–7.88 (м, 2H), 13.12 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 12.9, 14.1, 14.2, 15.2, 15.3, 34.7, 61.0, 99.7,

121.2, 123.2, 125.0, 126.4, 128.8, 129.2, 129.9, 130.0, 132.8, 133.7, 133.8, 135.7, 136.0, 139.3, 139.6, 146.0, 165.8, 166.4, 172.3. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 533 $[M]^+$ (40), 460 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{29}H_{28}NO_3S_3$: 534.1226; найдено: 534.1219.

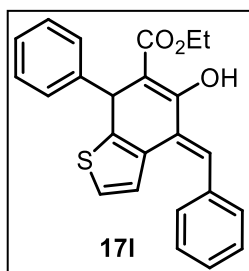
Этил-(*E*)-5-гидрокси-4-(4-метоксибензилиден)-7-(4-метоксифенил)-2-фенил-



4,7-дигидробензо[*d*]тиазол-6-карбоксилат (17k).

Дивинилкетон: **15k**. Выходы: 0.127 г (63%, метод В). Желтое твердое вещество, т. пл. 90-92°C. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.19 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 3.79 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 4.18 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 5.30 (с, 1H) 6.82 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 6.94 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 7.20 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.33-7.36 (м, 3H), 7.70-7.74 (м, 2H), 7.77 (с, 1H), 7.82 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 13.11 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0, 40.9, 55.2, 55.4, 60.9, 100.1, 112.7 (2C), 113.9 (2C), 121.5, 126.3 (2C), 128.3 (2C), 128.7 (2C), 129.9, 130.6, 133.0 (2C) 133.6, 136.8, 136.9, 145.7, 158.4, 159.9, 165.8, 166.4, 172.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+Na]⁺ вычислено для C₃₁H₂₇NO₅S: 526.1664; найдено: 526.1664.

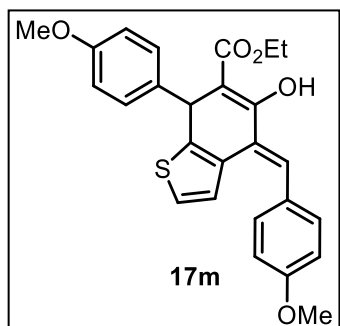
Этил-(*E*)-4-бензилиден-5-гидрокси-7-фенил-4,7-дигидробензо[*b*]тиофен-6-



карбоксилат (17l). Дивинилкетон: **15l**. Выходы: 0.103 г (67%,

метод В). Желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.18 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H), 4.19 (кв, *J* = 7.2 Гц, 2H), 5.27 (с, 1H), 6.61 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 6.91 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.19-7.23 (м, 1H), 7.28-7.29 (м, 2H), 7.30-7.31 (м, 2H), 7.34-7.41 (м, 3H), 7.45-7.48 (м, 2H), 7.70 (с, 1H), 12.93 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.9, 42.8, 60.9, 101.3, 123.5, 125.8, 126.6, 127.3 (2C), 127.9, 128.0, 128.4 (2C), 128.5 (3C), 129.2 (2C), 130.7, 137.2, 143.3, 144.9, 166.2, 172.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+Na]⁺: вычислено для C₂₄H₁₈O₃S: 409.0869; найдено: 409.0859.

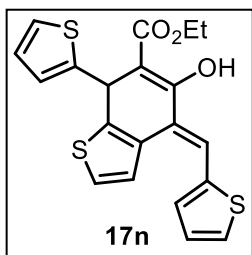
Этил-(*E*)-5-гидрокси-4-(4-метоксибензилиден)-7-(4-метоксифенил)-4,7-



дигидробензо[*b*]тиофен-6-карбоксилат (17m).

Дивинилкетон: **15m**. Выходы: 0.133 г (74%, метод В). Желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.23 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 3.79 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 4.21 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 5.23 (с, 1H), 6.77 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 6.84 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.91-6.95 (м, 3H), 7.21 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 7.43 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.63 (с, 1H), 12.92 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.1, 41.9, 55.2, 55.3, 60.9, 101.2, 113.8 (4C), 123.3, 124.7, 125.8, 128.3 (2C), 129.2, 130.8 (2C), 137.2, 143.4, 158.3, 159.5, 166.5, 172.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+Na]⁺ вычислено для C₂₆H₂₄O₅S: 471.1214; найдено: 471.1237.

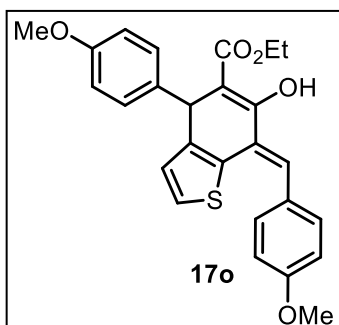
Этил-(*E*)-5-гидрокси-7-(тиофен-2-ил)-4-(тиофен-2-илметилден)-4,7-дигидро



бензо[*b*]тиофен-6-карбоксилат (17n). Дивинилкетон: 15n.

Выходы: 0.125 г (78%, метод В). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. = 81-82°C. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.32 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 4.30 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 5.62 (с, 1H), 6.87-6.91 (м, 2H), 7.05-7.08 (м, 2H), 7.11 (д, *J* = 4.7 Гц, 1H), 7.19 (д, *J* = 5.3 Гц, 1H), 7.31 (д, *J* = 3.3 Гц, 1H), 7.40 (д, *J* = 5.0 Гц, 1H), 7.58 (с, 1H), 12.85 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 37.1, 61.1, 101.4, 121.2, 123.6, 123.9 (2C), 125.2, 125.6, 126.6, 127.4, 127.5, 129.0, 131.3, 139.1, 142.5, 148.6, 166.7, 171.8. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 400 (15, [M]⁺), 327 (100), 171 (58), 45 (76). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+Na]⁺ вычислено для C₂₀H₁₆O₃S₃: 423.0099; найдено: 423.0154.

Этил-(*Z*)-6-гидрокси-7-(4-метоксибензилиден)-4-(4-метоксифенил)-4,7-



дигидробензо[*b*]тиофен-5-карбоксилат (17o).

Дивинилкетон: 15o. Выходы: 0.099 г (55%, метод В). Желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.20 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 3.78 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 4.18 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 5.04 (с, 1H), 6.64 (д, *J* = 5.2 Гц, 1H), 6.81 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 6.94 (д, *J* = 5.2 Гц, 1H), 6.98 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.16 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.41 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.63 (с, 1H), 12.95 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0, 42.6,

55.2, 55.3, 60.8, 101.7, 113.7 (2C), 114.0 (2C), 125.1, 125.6, 126.2, 127.6, 128.7, 128.8 (2C), 129.8, 130.6 (2C), 136.5, 141.2, 158.0, 159.7, 164.2, 172.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₆H₂₄O₅S: 449.1398; найдено: 449.1417.

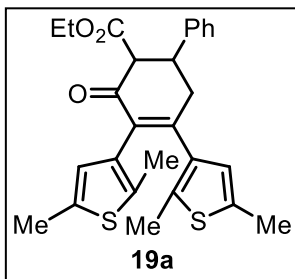
V.3 Эксперимент к разделу III.1.3

Синтез диарилэтенов 19 (общий метод). К раствору кетоэфира **2** (1.23 ммоль) и халкона **18** (1.23 ммоль) в этаноле (4 мл) прибавляли гидроксид калия (0.6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 24 ч при комнатной температуре, осадок отфильтровывали, промывали водой (50 мл), холодным этанолом (5 мл) и сушили в вакууме, получая целевые циклогексеноны **19**. Дополнительное количество продукта было получено следующим образом: фильтрат разбавляли водой (100 мл), экстрагировали этилацетатом (2 x 50 мл), промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 6:1).

Модификация метода А для получения диарилэтена 19а в кристаллическом виде. К раствору этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-оксобутаноата **2а** (4.50 г, 18.8 ммоль) в этаноле (20 мл) прибавляли халкон 1-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он **18а** (4.33 г, 17.9 ммоль) и раствор гидроксида калия (0.50 г, 8.9 ммоль) в этаноле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали 7 дней при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали водой (200 мл) и остаток очищали флэш хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 4:1). Объединенные фракции, содержащие продукт, отгоняли в вакууме до объема 30 мл и оставляли на 3 дня на воздухе. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и сушили на воздухе, получая 2.23 г (выход 27%) диарилэтена **19а**.

Модификация метода для получения диарилэтенов 19h,i. К раствору этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-оксобутаноата **2а** (480 мг, 2 ммоль) в сухом этаноле (7 мл) прибавляли металлический натрий (46 мг, 2 ммоль). После завершения выделения газа прибавляли халкон **18** (600 мг, 2 ммоль) и реакционную смесь кипятили до завершения реакции (ТСХ контроль). Реакционную смесь выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 x 50 мл), промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 1:1).

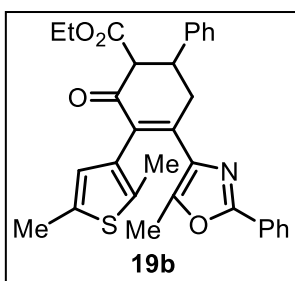
Этил-4,5-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-



бифенил]-2-карбоксилат (19a). Выход 0.15 г (26%), бесцветные кристаллы. ^1H ЯМР (300 МГц, MeCN-D₃): δ = 1.04 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.99 (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 2.32 (с, 6H), 2.88 (дд, J = 18.5, 4.8 Гц), 3.03 (дд, J = 18.5, 10.9 Гц), 3.87 (ддд, J = 13.1, 10.9, 4.8 Гц, 1H), 4.00 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 4.05 (д, J = 13.1 Гц, 1H), 6.27 (с, 1H), 6.51 (с, 1H), 7.26-7.43 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, MeCN-D₃): δ = 13.3,

13.4 (2C), 14.0, 14.1, 39.7, 43.5, 60.1, 60.4, 125.7, 127.3, 127.4 (2C), 128.0, 128.6 (2C), 131.8, 132.8, 134.0, 134.1, 134.4, 136.0, 136.9, 141.7, 155.2, 169.5, 193.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₂₇H₂₉O₃S₂ 465.1553, найдено 465.1561.

Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-оксо-

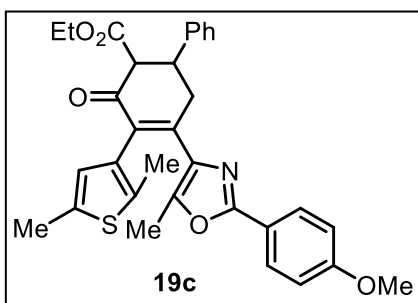


1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (19b).

Выход 0.40 г (63%). Светло-красные кристаллы, т. пл. 170 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.03-1.15 (м, 3H), 1.78 (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.88-3.06 (м, 1H), 3.46-3.62 (м, 1H), 3.85-4.15 (м, 4H), 6.40 (уш с, 1H), 7.23-7.48 (м, 8H), 7.92-8.02 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.1, 14.0, 14.5, 15.1, 37.9, 43.0, 60.5, 60.9, 126.1

(2C), 127.0, 127.3 (3C), 127.7 (2C), 128.7 (4C), 130.2, 130.8, 134.9, 135.0, 135.1, 141.1, 147.6, 148.9, 159.9, 169.2. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 511 (100) [M]⁺; Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₂₉NO₄S 512.1890, найдено 512.1880.

Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-(2-(4-метоксифенил)-5-метилоксазол-4-

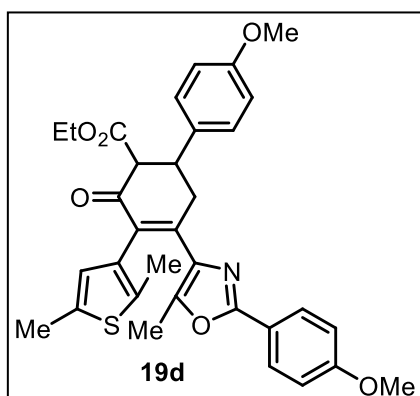


ил)-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (19c). Выход 0.39 г (58%). Желтый порошок, т. пл. 97-99 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ =

1.09 (т, J = 7.0 Гц, 3H), 1.77 (с, 3H), 2.05 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.87-3.06 (м, 1H), 3.43-3.65 (м, 1H), 3.86 (с, 3H), 3.87-4.12 (м, 4H), 6.41 (уш с), 6.95 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 7.32-7.43 (м,

5H), 7.90 (д, J = 8.4 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.1, 14.0, 14.5, 15.1, 38.0, 43.0, 55.4, 60.5, 60.9, 114.2 (2C), 119.9, 127.3 (3C), 127.7 (2C), 128.7 (2C), 130.8, 134.7, 134.9, 135.1, 141.2, 147.0, 149.1, 160.1, 161.3, 169.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₃₂H₃₁NO₅S 542.1996, найдено 542.1997.

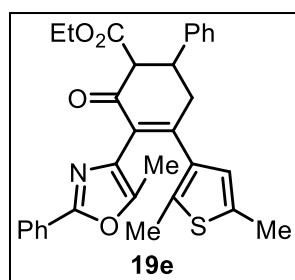
Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4'-метокси-5-(2-(4-метоксифенил)-5-метил оксазол-4-ил)-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (19d).



Выход 0.34 г (49%). Желтое твердое вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.11 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.76 (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.84-3.05 (м, 1H), 3.40-3.63 (м, 1H), 3.81 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 3.87-4.12 (м, 4H), 6.41 (уш с, 1H), 6.89 (д, J = 8.6 Гц, 1H), 6.95 (д, J = 8.8 Гц, 1H), 7.30 (д, J = 8.7 Гц, 1H), 7.91 (д, J = 8.8 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.0, 14.0, 14.5, 15.1, 38.2, 42.2, 55.2, 55.4, 60.9 (2C), 114.1 (2C), 114.2 (2C), 119.7, 127.8 (2C), 128.4 (2C),

130.9, 133.3, 134.5, 134.9, 135.0, 147.0, 149.0, 158.7, 160.0, 161.4, 169.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NO}_6\text{S}$ 572.2101, найдено 572.2087.

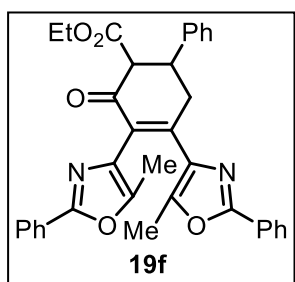
Этил-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (19e). Выход 0.27 г (43%).



Фиолетовые кристаллы, т. пл. 167-169 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.08 (т, J = 7.0 Гц, 3H), 2.03 (с, 3H), 2.10 (с, 3H), 2.32 (с, 3H), 2.91-3.06 (м, 2H), 3.85-4.14 (м, 4H), 6.49 (с, 1H), 7.21-7.48 (м, 8H), 7.85-7.97 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.0, 14.0, 14.3, 15.0, 40.6, 43.2, 60.2, 60.9, 125.2, 126.1 (2C), 127.2 (2C), 127.4,

127.7, 128.5 (2C), 128.6, 128.8 (2C), 129.7, 130.5, 134.1, 136.1, 136.6, 140.9, 147.0, 156.2, 159.2, 169.0, 192.2. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 511 (45) $[\text{M}]^+$ 496 (40) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 406 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$ 512.1890, найдено 512.1906.

Этил-4,5-бис(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (19f). Выход 0.22 г (32%). Светло-красные кристаллы, т.

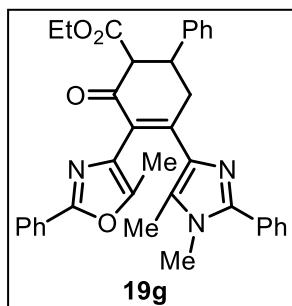


пл. 192-194 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.07 (т, J = 7.0 Гц, 3H), 1.96 (с, 3H), 2.13 (с, 3H), 2.95 (дд, J = 19.2, 10.6 Гц, 1H), 3.62 (дд, J = 19.2, 3.4 Гц, 1H), 3.88-4.13 (м, 4H), 7.29-7.50 (м, 11H), 7.90-8.02 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 11.7, 13.9, 38.3, 42.9, 60.3, 60.9, 126.1 (4C), 126.9, 127.3 (2C), 127.4, 127.5, 127.7, 128.6 (2C), 128.7 (4C), 129.9, 130.3, 130.6, 134.8, 140.9, 147.1, 147.3, 150.9,

159.7, 160.2, 168.9, 192.4. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 558 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр

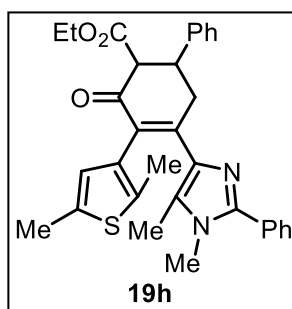
высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{35}H_{30}N_2O_5$ 559.2227, найдено 559.2222.

Этил-5-(1,5-диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (19g). Выход 0.26 г



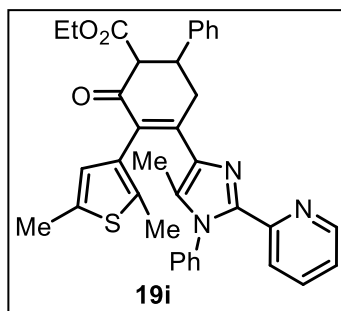
(37%). Фиолетовые кристаллы, т. пл. 150-151 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.06 (т, J = 7.0 Гц, 3H), 1.83 (с, 3H), 2.00 (с, 3H), 2.89 (дд, J = 19.2, 11.1 Гц, 1H), 3.45 (с, 3H), 3.78 (дд, J = 19.2, 4.1 Гц, 1H), 3.87-4.10 (м, 4H), 7.20-7.56 (м, 13H), 7.92-8.04 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 10.7, 10.9, 14.0, 32.0, 39.5, 42.9, 60.4, 60.8, 126.1 (2C), 127.2, 127.4 (2C), 127.8, 128.5, 128.6 (4C), 128.7 (4C), 129.0, 129.2, 129.7, 130.4, 131.8, 135.8, 141.4, 146.8, 147.9, 154.5, 159.4, 169.3, 193.0. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 571 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{36}H_{33}N_3O_4$ 572.2544, найдено 572.2547.

Этил-5-(1,5-диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-



3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (19h). Выход 0.39 г (60%). Желтое твердое вещество, т. пл. 150-151 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.06 (т, J = 7.0 Гц, 3H), 1.64 (с, 3H), 1.95 (уш с, 3H), 2.36 (уш с, 3H), 2.84-3.00 (м, 1H), 3.46 (с, 3H), 3.55-4.16 (м, 5H), 6.46 (уш с, 1H), 7.17-7.63 (м, 10H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 10.1, 14.0, 14.4, 15.2, 31.9, 40.0, 45.3, 60.6, 60.7, 126.7, 126.9, 127.1, 127.4, 128.6 (4C), 128.8 (4C), 130.6, 131.7, 132.2, 134.1, 136.1, 136.5, 141.5, 143.6, 147.5, 152.7, 169.6. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 524 (10) $[M]^+$, 509 (20) $[M-CH_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{32}H_{32}N_2O_3S$ 525.2206, найдено 525.2190.

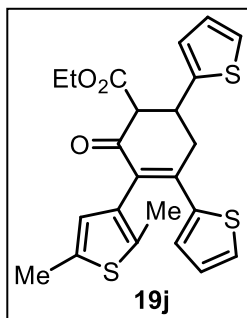
Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-(5-метил-1-фенил-2-(пиридин-2-ил)-1H-



имидазол-4-ил)-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (19i). Выход 0.41 г (57%). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 191-193 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 0.94-1.03 (м, 3H), 1.38 (с, 3H), 1.97 (с, 3H), 2.32 (с, 3H), 3.10-3.25 (м, 1H), 3.45-3.55 (м, 1H), 3.75-3.85 (м, 1H), 3.90-4.02 (м, 2H), 4.26 (д, J = 13.0 Гц, 1H), 6.32 (с, 1H), 7.00-7.14 (м, 2H), 7.19-7.51 (м, 9H), 7.72-7.90 (м, 2H), 8.16-8.20 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 10.6, 14.3 (2C), 15.2, 38.8, 43.4, 60.1, 60.4, 123.5, 123.8, 127.5, 127.7 (2C), 128.0 (2C),

128.7, 128.9 (2C), 129.2, 129.8 (2C), 131.6, 132.1, 134.1, 135.9, 137.3, 137.4, 142.1, 144.9, 148.4, 148.8, 152.0, 169.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{36}H_{34}N_3O_3S$ 588.2315; найдено 588.229.

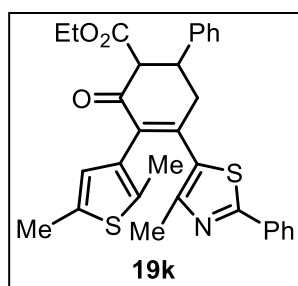
Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксо-4,6-ди(тиофен-2-ил)циклогекс-3-енкарбоксилат (19j). Выход 0.25 г (45%). Серое твердое вещество, т. пл. 111-113 °С.



ИК (KBr): 3096, 2915, 1734, 1656, 1371, 1277, 1150, 707 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.19 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.99 и 2.08 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 3.11-3.34 (м, 1H), 3.43-3.61 (м, 1H), 3.76-3.93 (м, 1H), 4.03-4.30 (м, 3H), 6.31 (с, 1H), 6.90-7.09 (м, 3H), 7.17-7.50 (м, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.4, 14.1, 15.4, 38.0, 38.1, 60.9, 61.2, 124.1, 124.8, 126.3, 126.7, 126.9, 128.9, 130.3, 130.7, 132.3, 136.2, 137.3, 140.8, 144.7, 147.1,

169.0, 192.1. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 442 (100) $[M]^+$, 369 (75) $[M-CO_2Et]^+$. MSHR (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{23}H_{23}O_3S_3$: 443.0804; найдено: 443.0792.

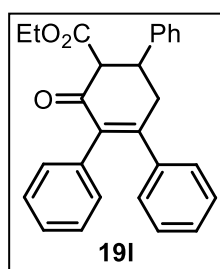
Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-(4-метил-2-фенилтиазол-5-ил)-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (19k). Выход 0.23 г (35%).



Желтое твердое вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.12 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.06 (с, 3H), 2.19 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 3.09-3.16 (м, 2H), 3.89-4.15 (м, 4H), 6.30 (с, 1H), 7.30-7.44 (м, 8H), 7.82-7.88 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.0, 14.4, 15.2, 17.2, 41.0, 43.3, 60.1, 61.1, 126.4 (2C), 127.2 (2C), 127.6, 128.9 (2C), 129.0 (2C), 130.2, 130.4 (2C), 132.9, 134.2, 135.5, 135.8, 140.6, 147.9, 151.8, 167.6,

169.0, 192.0, 206.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{31}H_{29}NO_3S_2$ 528.1662, найдено 528.1673.

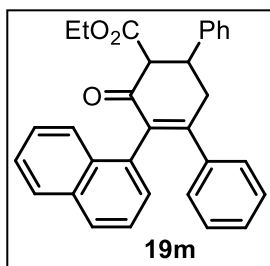
Этил-3'-оксо-5'-фенил-3',4',5',6'-тетрагидро-[1,1':2',1''-трифенил]-4'-карбоксилат (19l). Выход 0.34 г (70%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 160-161 °С. ИК



(KBr): 3024, 2993, 1741, 1664, 1256, 1032, 697 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.10 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.05-3.19 (м, 2H), 3.92-4.16 (м, 4H), 6.91-7.43 (м, 15H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.0, 40.4, 43.4, 60.1, 61.0, 127.1, 127.2 (2C), 127.4, 127.6 (2C), 128.0 (2C), 128.2 (3C), 128.8 (2C), 131.0 (2C), 134.7, 136.8, 139.9, 141.1, 156.6, 169.3, 193.2. Масс-

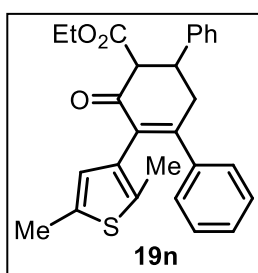
спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (60) $[M]^+$, 323 (100) $[M-CO_2Et]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $C_{27}H_{24}O_3$ $[M+H]^+$: 397.1798; найдено: 397.1782.

Этил-6'-(нафталин-1-ил)-5'-оксо-2',3',4',5'-тетрагидро-[1,1':3,1''-трифенил]-4'-



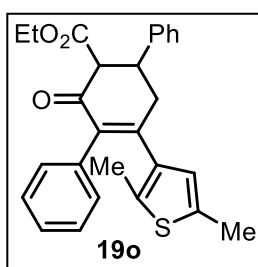
карбоксилат (19m). Выход 0.19 г (34%). Светло-красное твердое вещество, т. пл. 225-226 °С. ИК (KBr): 3056, 1734, 1667, 1315, 1142, 779, 701 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.09 и 1.13 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.10-3.38 (м, 2H), 4.00-4.20 (м, 4H), 6.92-7.89 (м, 17H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.1, 40.0, 40.4, 43.7, 43.8, 61.1, 61.2, 125.2, 125.4, 125.5, 125.7, 125.9, 126.1, 126.2, 126.7, 126.8, 127.1, 127.3, 127.4, 127.6, 127.9, 128.0, 128.1, 128.4, 128.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.0, 132.6, 132.9, 133.3, 133.4, 136.0, 136.1, 139.7, 139.8, 141.1, 141.2, 158.2, 158.3, 169.2, 169.4, 193.0, 193.2. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 446 (80) $[\text{M}]^+$, 373 (100) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 447.1955; найдено: 447.1952.

Этил-6'-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5'-оксо-2',3',4',5'-тетрагидро-[1,1':3,1''-трифенил]-4'-карбоксилат (19n). Выход 0.21 г (39%). Желтые кристаллы, т. пл. 117-



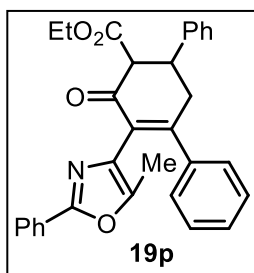
118 °С. ИК (KBr): 2917, 1732, 1662, 1147, 754, 702 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.11 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.81 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 3.03-3.20 (м, 2H), 3.89-4.16 (м, 4H), 6.38 (с, 1H), 7.05-7.41 (м, 10H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.8, 14.0, 15.2, 39.8, 43.4, 60.1, 60.9, 127.2 (2C), 127.4, 127.7 (2C), 127.8, 128.0 (2C), 128.5, 128.8 (2C), 130.6, 131.7, 134.3, 135.1, 139.9, 141.1, 157.1, 169.2, 193.3. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (20) $[\text{M}]^+$, 357 (35) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 431.1675; найдено: 431.1663.

Этил-5'-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3'-оксо-1',2',3',6'-тетрагидро-[1,1':4,1''-



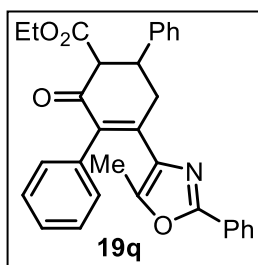
трифенил]-2'-карбоксилат (19o). Выход 0.18 г (34%). Желтое твердое вещество. ИК (KBr): 2914, 1737, 1663, 1258, 766, 698 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.10 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.81 (с, 3H), 2.33 (с, 3H), 2.91-3.00 (м, 2H), 3.86-4.13 (м, 4H), 6.46 (с, 1H), 7.00-7.09 (м, 2H), 7.14-7.40 (м, 8H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.0, 14.2, 15.0, 40.5, 43.2, 60.4, 61.0, 125.3, 127.0, 127.2 (2C), 127.4 (3C), 128.8 (2C), 130.6 (2C), 133.6, 134.7, 136.3, 136.8, 137.2, 141.1, 153.1, 169.3, 192.9. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (100) $[\text{M}]^+$, 357 (95) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. MSHR (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$: 431.1675; найдено: 431.1669.

Этил-6'-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-5'-оксо-2',3',4',5'-тетрагидро-[1,1':3',1''-



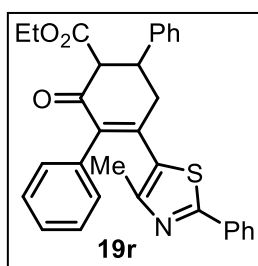
трифенил]-4'-карбоксилат (19p). Выход 0.23 г (40%). Желтые кристаллы, т. пл. 129-130 °С. ИК (KBr): 2981, 1734, 1681, 1266, 1256, 698 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.08 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.89 (с, 3H), 3.03-3.21 (м, 2H), 3.94-4.17 (м, 4H), 7.16-7.46 (м, 13H), 7.85-8.01 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.7, 14.1, 40.4, 43.4, 60.1, 61.0, 126.1 (2C), 127.3, 127.6 (2C), 127.7, 127.8, 128.0, 128.3, 128.5 (2C), 128.6 (2C), 128.9 (4C), 129.8, 130.5, 139.5, 141.0, 146.8, 159.6, 160.3, 169.1, 192.7. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 477 (60) [M]⁺, 404 (100) [M-CO₂Et]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₂₇NO₄: 478.2013; найдено: 478.2025.

Этил-5'-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3'-оксо-1',2',3',6'-тетрагидро-[1,1':4',1''-



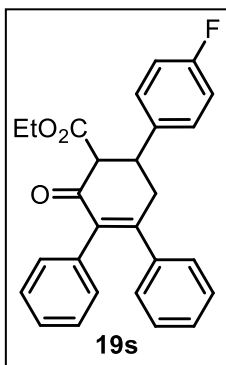
трифенил]-2'-карбоксилат (19q). Выход 0.37 г (63%). Желтое твердое вещество, т. пл. 131-134 °С. ИК (KBr): 2978, 1731, 1668, 1261, 1136, 696 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.08 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.57 (с, 3H), 2.99 (дд, J = 19.1, 9.1 Гц, 1H), 3.53 (дд, J = 19.1, 3.8 Гц, 1H), 3.91-4.11 (м, 4H), 7.13-7.47 (м, 13H), 7.90-8.00 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.2, 14.0, 38.3, 42.9, 60.5, 60.9, 126.0 (2C), 127.0, 127.3 (3C), 127.9, 128.0 (2C), 128.1 (2C), 128.7 (2C), 130.3 (2C), 130.8, 134.6, 134.9, 136.6, 141.1, 146.7, 148.2, 160.1, 169.2, 193.0. MS(EI, 70 eV): m/z (%) = 477 (80) [M]⁺, 404 (100) [M-CO₂Et]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₂₇NO₄: 478.2013; найдено: 478.2005.

Этил-5'-(4-Метил-2-фенилтиазол-5-ил)-3'-оксо-1',2',3',6'-тетрагидро-[1,1':4',1''-



трифенил]-2'-карбоксилат (19r). Выход 0.41 г (68%). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 162-164 °С. ИК (KBr): 2978, 1733, 1670, 1258, 1023, 700 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.11 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.99 (с, 3H), 3.03-3.23 (м, 2H), 3.94-4.22 (м, 4H), 7.05-7.60 (м, 13H), 7.77-7.92 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0, 16.8, 41.7, 43.1, 60.2, 61.1, 126.4 (2C), 127.2 (2C), 127.6, 127.8, 127.9 (2C), 128.8, 128.9 (4C), 130.3, 130.4, 130.5 (2C), 133.0, 134.1, 140.6, 147.2, 150.7, 167.4, 168.9, 192.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₂₇NO₃S: 494.1784; найдено: 494.1775.

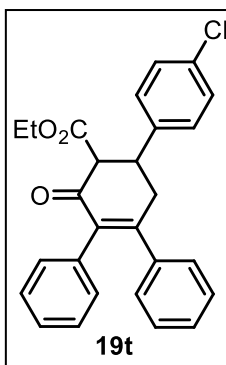
Этил-5'-(4-фторфенил)-3'-оксо-3',4',5',6'-тетрагидро-[1,1':2',1''-трифенил]-4'-



карбоксилат (19s). Выход 0.31 г (60%). Белое твердое вещество, т. пл. 153-155°C. ИК (KBr): 2978, 1735, 1665, 1510, 1141, 843, 700 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.13 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 3.05-3.17 (м, 2H), 3.86-4.24 (м, 4H), 6.97-7.25 (м, 12H), 7.30-7.47 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.0, 40.4, 42.7, 60.3, 61.1, 115.7 (д, $^2J_{\text{CF}}$ = 21.4 Гц, 2C), 127.1, 127.7 (2C), 128.1 (4C), 128.3, 128.5, 128.8 (д, $^3J_{\text{CF}}$ = 8.1 Гц, 2C), 131.0 (2C), 134.5, 136.8, 156.5, 162.0 (д, $^1J_{\text{CF}}$ = 245.8 Гц), 169.1, 193.0. Масс-спектр

высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{FO}_3$: 415.1704; найдено: 415.1691.

Этил-5'-(4-хлорфенил)-3'-оксо-3',4',5',6'-тетрагидро-[1,1':2',1''-трифенил]-4'-



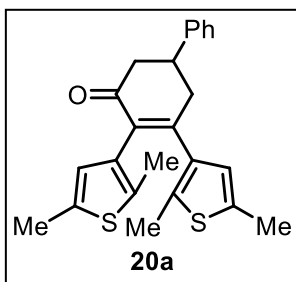
карбоксилат (19t). Выход 0.33 г (63%). Белое твердое вещество, т. пл. 105-107 °C. ИК (KBr): 2923, 1660, 1734, 1315, 1139, 698 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.00-1.20 (м, 3H), 3.00-3.17 (м, 2H), 3.85-4.30 (м, 4H), 6.90-7.25 (м, 12H), 7.26-7.52 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.1, 40.2, 42.8, 60.0, 61.2, 127.2, 127.7 (2C), 128.1, 128.2 (2C), 128.4 (2C), 128.5 (2C), 128.7 (2C), 129.0, 131.0 (2C), 133.2, 134.5, 136.8, 139.6, 156.4, 169.1, 192.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z :

$[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClO}_3$: 431.1408; найдено: 431.1393.

Получение циклогексенонов 20 (общая методика). К раствору циклогексенона **19** (0.4 ммоль) в этаноле (2 мл) прибавляли раствор гидроксида калия (112 мг, 2.0 ммоль) в воде (2 мл), и кипятили до завершения реакции (ТСХ контроль). Охлажденную реакционную массу выливали в воду (50 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 30 мл), промывали водой (50 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир – этилацетат 4:1).

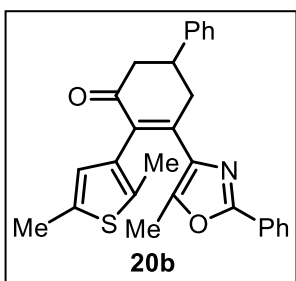
Получение диарилэтена 20a. К раствору диарилэтена **19a** (0.46 г, 1.3 ммоль) в орто-ксилоле (3 мл) прибавляли ДАБЦО (0.87 г, 7.8 ммоль) и кипятили 10 ч. Охлажденную реакционную массу выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 30 мл), промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 4:1).

4,5-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1,6-дигидро-[1,1'-бифенил]-3(2H)-он (20a).



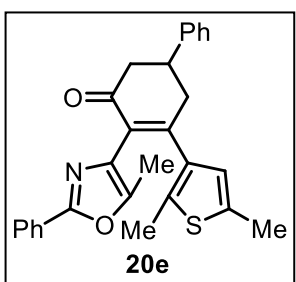
Выход 0.31 г (61%). Светло-желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.94 (с, 3H), 1.98 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 2.35 (с, 3H), 2.86–2.99 (м, 4H), 3.49–3.62 (м, 1H), 6.27 (с, 1H), 6.36 (с, 1H), 7.30–7.43 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 14.3, 15.0, 15.1, 40.4, 40.7, 45.0, 125.4, 126.7 (2C), 127.0, 127.7, 128.7 (2C), 131.4, 133.1, 134.0, 134.2, 134.4, 135.9, 137.1, 143.1, 153.8, 197.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{OS}_2$ 393.1341, найдено 393.1334.

4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-5-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-1,6-дигидро-



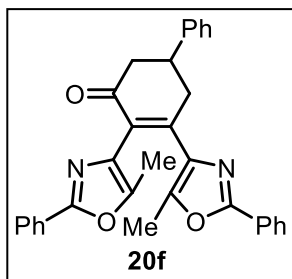
[1,1'-бифенил]-3(2H)-он (20b). Выход 0.11 г (61%). Красные кристаллы, т. пл. 188–189 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.78 (с, 3H), 2.03 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.83–3.00 (м, 3H), 3.45–3.65 (м, 2H), 6.39 (уш с, 1H), 7.24–7.49 (м, 8H), 7.92–8.02 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.0, 14.4, 15.2, 38.4, 40.0, 45.2, 126.0 (2C), 126.8 (2C), 126.9, 127.1, 127.8, 128.7 (4C), 130.2, 131.3, 134.5, 135.0, 135.3, 143.2, 145.9, 147.2, 148.9, 159.8, 206.8. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 439 (100) $[\text{M}]^+$, 424 (60) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ 440.1679, найдено 440.1671.

5-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-1,6-дигидро-



[1,1'-бифенил]-3(2H)-он (20e). Выход 0.12 г (68%). Фиолетовые кристаллы, т. пл. 115–117 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.98 (с, 3H), 2.11 (с, 3H), 2.32 (с, 3H), 2.86–3.06 (м, 4H), 3.54–3.65 (м, 1H), 6.46 (с, 1H), 7.23–7.50 (м, 8H), 7.89–7.99 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.9, 14.3, 15.0, 40.2, 40.7, 44.9, 125.3, 126.1 (2C), 126.7 (2C), 127.0, 127.8, 128.5 (2C), 128.8 (2C), 129.5, 129.7, 131.0, 133.7, 136.4, 136.7, 142.9, 146.7, 156.4, 159.3, 197.0. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 439 (10) $[\text{M}]^+$, 424 (15) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 334 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ 440.1679, найдено 440.1667.

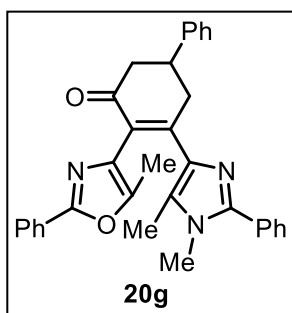
4,5-Бис(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-1,6-дигидро-[1,1'-бифенил]-3(2H)-он



(20f). Выход 91 мг (47%). Красные кристаллы, т. пл. 173–175 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.97 (с, 3H), 2.10 (с, 3H), 2.84–3.05 (м, 3H), 3.44–3.73 (м, 2H), 7.19–7.59 (м, 11H), 7.86–8.08 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.0, 11.6, 38.5, 39.9, 45.0, 126.1 (2C), 126.2 (2C), 126.7, 126.8 (2C), 127.0, 127.3, 127.4, 128.5, 128.6 (2C), 128.7 (2C), 128.8 (2C), 128.9, 129.9, 130.3, 135.1, 143.0, 146.8, 151.2,

159.7, 160.1, 197.1. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 486 (100) $[\text{M}]^+$, 471 (15) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ 487.2016, найдено 487.2010.

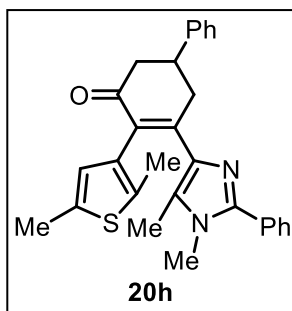
5-(1,5-Диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-1,6-дигидро-[1,1'-бифенил]-3(2H)-он (20g)



(20g). Выход 0.10 г (51%). Фиолетовые кристаллы, т. пл. 167–170 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.84 (с, 3H), 1.98 (с, 3H), 2.84–3.04 (м, 3H), 3.46 (с, 1H), 3.47–3.78 (м, 2H), 7.23–7.62 (м 13H), 7.95–8.11 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.6, 10.8, 31.9, 39.7, 39.9, 45.1, 126.1 (2C), 126.8, 126.9 (2C), 127.8, 128.5 (2C), 128.6 (2C), 128.7 (2C), 128.8

(2C), 128.9, 129.7, 132.1, 136.1, 143.4, 146.5, 147.7, 159.4, 197.8. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 499 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$ 500.2333, найдено 500.2320.

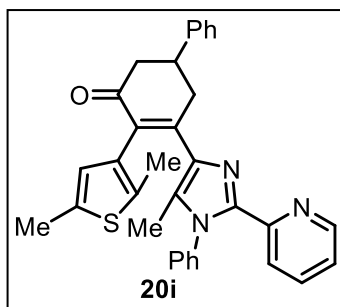
5-(1,5-Диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1,6-дигидро-[1,1'-бифенил]-3(2H)-он (20h)



(20h). Выход 71 мг (39%). Желтые кристаллы, т. пл. 169–172 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.64 (с, 3H), 1.95 (уш с, 3H), 2.37 (уш с, 3H), 2.82–2.97 (м, 3H), 3.46 (с, 1H), 3.47–3.77 (м, 2H), 6.48 (уш с, 1H), 7.23–7.59 (м, 10H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.1, 14.5, 15.2, 31.9, 39.6, 40.0, 45.3, 126.7, 126.9 (2C), 128.2, 128.4, 128.6 (4C), 128.8 (3C), 130.6, 132.2,

134.0, 134.2, 136.5, 143.6, 147.5, 152.8, 194.5. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 452 (55) $[\text{M}]^+$, 437 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OS}$ 453.1995, найдено 453.2011.

4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-5-(5-метил-1-фенил-2-(пиридин-2-ил)-1H-



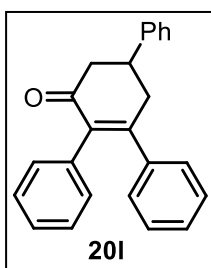
имидазол-4-ил)-1,6-дигидро-[1,1'-бифенил]-3(2H)-он

(**20i**). Выход 0.16 г (77%). Желтый порошок, т. пл. 171-174 °С.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.42 (с, 3H), 2.05 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.92-3.13 (м, 3H), 3.61-3.89 (м, 2H), 6.42 (уш с, 1H), 7.04-7.15 (м, 3H), 7.24-7.46 (м, 8H), 7.65 (т, J = 8.0 Гц, 1H), 7.77-7.84 (м, 1H), 8.29 (д, J = 4.7 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.5,

14.6, 15.1, 39.6, 40.0, 45.1, 123.0, 123.6, 126.8, 126.9 (2C), 127.4 (2C), 128.2, 128.6 (2C), 129.2 (2C), 130.8, 131.7, 131.8, 134.4, 136.4, 137.2, 143.4, 148.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OS}$ 516.2104; найдено 516.2083.

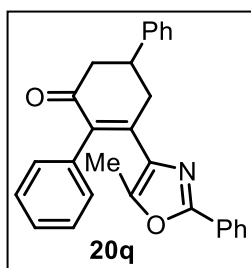
5'-Фенил-5',6'-дигидро-[1,1':2',1''-трифенил]-3'(4'H)-он (**20l**). Выход 95 мг (73%).



Бесцветные кристаллы, т. пл. 184–186 °С. ИК (KBr): 3057, 3028, 1669, 1492, 751, 697 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.89–3.14 (м, 4H), 3.57–3.71 (м, 1H), 6.94–7.46 (м, 15H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 40.4, 40.9, 44.8, 126.8 (2C), 126.9, 127.1, 127.7 (2C), 128.0 (2 C), 128.2 (2C), 128.5, 128.8 (2C), 131.0 (2C), 135.3, 137.6, 140.5, 143.1, 157.0, 198.1. Масс-

спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 (40) $[\text{M}]^+$, 220 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}$: 325.1587; найдено: 325.1590.

3-(5-Метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2,5-дифенилциклогекс-2-ен-1-он (**20q**).



Выход 31 мг (19%). Желтые кристаллы, т. пл. 130-132 °С. ИК (KBr), cm^{-1} : 3058, 3029, 2920, 1737, 1672, 1596, 1492, 1289, 696. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.58 (с, 3H), 2.88-3.05 (м, 3H); 3.44-3.71 (м, 2H), 7.12-7.53 (м, 13H), 7.90-8.05 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.1, 38.6, 39.9, 45.2, 126.0, 126.8, 126.9, 127.1, 127.2, 127.9, 128.7, 130.2, 130.8,

135.2, 135.3, 137.6, 143.2, 146.3, 148.1, 160.0, 197.4. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (100) $[\text{M}]^+$, 390 (45) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 301 (40). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{NO}_2$: 406.1802; найдено: 406.1806.

Синтез фенолов 21.

Метод А: Циклогексенон **19** (0.3 ммоль) растворяли в сухом хлороформе (2 мл), прибавляли Br₂ (16 мкл, 0.3 ммоль), и полученный раствор кипятили 3 ч. Реакционную массу выливали в 5% раствор Na₂S₂O₃ (100 мл), экстрагировали хлороформом (3 × 30 мл), объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир – этилацетат 20:1).

Метод В: Циклогексенон **19** (0.2 ммоль) и I₂ (10 мг, 0.04 ммоль) растворяли в ДМСО (2 мл) и нагревали при 60 °С до окончания реакции (контроль по ТСХ). Охлажденную реакционную массу выливали в 5% раствор Na₂S₂O₃ (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 30 мл), объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир – этилацетат 20:1).

Метод С: Циклогексенон **19** (0.3 ммоль) растворяли в этаноле (2 мл), прибавляли бромид меди(II) (168 мг, 0.75 ммоль) и кипятили реакционную смесь 6 ч. Реакционную массу выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 40 мл), объединенные органические фазы промывали водой (2 × 100 мл), высушивали над сульфатом магния и упаривали в вакууме (бромпроизводное **23a** было выделено перекристаллизацией остатка из этанола). Остаток растворяли в пиридине (2 мл) и перемешивали 3 ч при 90 °С. Реакционную смесь упаривали в вакууме и очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир - этилацетат 20:1).

Метод D: Циклогексенон **19** (0.3 ммоль) растворял в этаноле (2 мл), прибавляли бромид меди(II) (168 мг, 0.75 ммоль) и кипятили реакционную смесь 6 ч. Реакционную массу выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 40 мл), объединенные органические фазы промывали водой (2 × 100 мл), высушивали над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток растворяли в сухом CH₂Cl₂ (20 мл), прибавляли диазабициклоундецен (ДБУ) (90 мкл, 0.6 ммоль) и перемешивали 15 мин. Полученный раствор промывали 5% раствором HCl (100 мл), упаривали в вакууме и очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир - этилацетат 20:1).

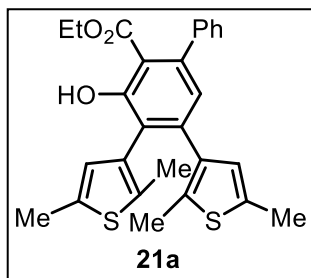
Метод E (*in situ*): 1-(Гетеро)арилэтан-1-он (1.23 ммоль) растворяли в этаноле (10 мл), прибавляли гидроксид калия (1.1 ммоль), ароматический альдегид (1.23 ммоль) и перемешивали 2 ч. К полученной смеси прибавляли кетоэфир **2** (1.23 ммоль), перемешивали 24 ч и прибавляли хлористый аммоний (107 мг, 2 ммоль) и бромид

меди(II) (685 мг, 3.1 ммоль). Полученную смесь кипятили 6 ч, охлаждали, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3 × 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (2 × 50 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток растворяли в сухом CH_2Cl_2 (30 мл), прибавляли диазабициклоундецен (ДБУ) (0.37 мл, 2.5 ммоль) и перемешивали 15 мин. Полученный раствор промывали 5% раствором HCl (100 мл), упаривали в вакууме и очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир - этилацетат 20:1).

Синтез бромопроизводного 22I. Диарилэтен **19I** (119 мг, 0.3 ммоль) растворяли в изоамиловом спирте (2 мл), прибавляли бромид меди(II) (168 мг, 0.75 ммоль) и перемешивали при 80 °С 5 ч. Реакционную массу выливали в воду (75 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 40 мл), объединенные органические фазы промывали водой (5 × 75 мл), сушили над безводным сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовали из этанола.

Этил-4,5-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-гидрокси-[1,1'-бифенил]-2-

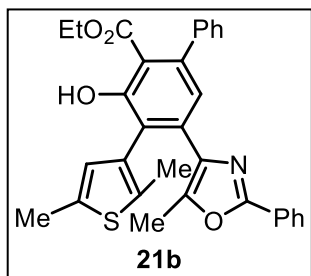
карбоксилат (21a). Выход 96 мг (69%, метод С). Желтые кристаллы, т. пл. <100 °С. ^1H



ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.82 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.05 (с, 3H), 2.18 (с, 3H), 2.32 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 4.05 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.22 (с, 1H), 6.44 (с, 1H), 6.84 (с, 1H), 7.31-7.40 (м, 5H), 11.02 (с, 1H). ^{13}C

ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.0, 13.9 (2C), 15.0, 15.2, 61.1, 111.0, 124.0, 124.4, 126.8, 127.3, 127.6 (2C), 127.8, 128.2 (2C), 131.6, 133.3, 134.7 (2C), 136.9, 142.4, 142.9, 143.1, 159.4, 171.1. MS/HR (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}_2$: 463.1396; найдено: 463.1377.

Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-гидрокси-5-(5-метил-2-фенилоксазол-4-

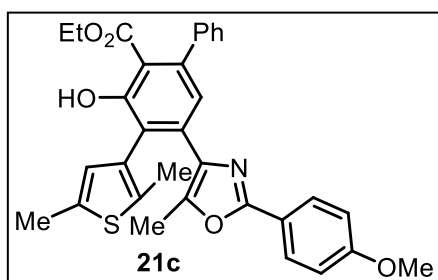


ил)-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (21b). Выход 69 мг (45%, метод С). Светло-красные кристаллы, т. пл. 190-192 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.80 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.92 (с, 3H), 2.18 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 4.03 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.51 (с, 1H), 7.17 (с, 1H), 7.30-7.47 (м, 8H), 7.93-8.94 (м, 2H), 11.15 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.7, 13.1, 14.4, 15.3, 61.3, 111.7, 123.7, 124.1, 126.1,

126.9, 127.6, 127.7, 128.1, 128.4, 128.7, 130.0, 131.7, 134.9, 135.0, 135.2, 137.6, 142.9, 143.8, 146.3, 159.4, 159.6, 171.3. ИК (KBr), cm^{-1} : 2955, 2918, 1667, 1374, 1253, 934, 778, 692. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 509 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{S}$: 510.1734; найдено: 510.1733.

Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-гидрокси-5-(2-(4-метоксифенил)-5-

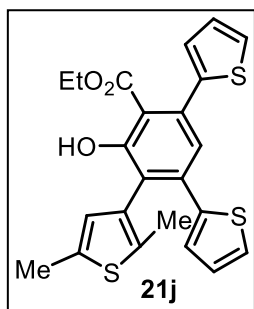
метилоксазол-4-ил)-[1,1'-бифенил]-2-карбоксилат (21c). Выход 39 мг (36%, метод



В). Желтый аморфный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.80 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.91 (с, 3H), 2.20 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 4.04 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.52 (с, 1H), 6.96 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.18 (с, 1H), 7.33-7.39 (м, 5H), 7.96 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 11.17 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.6, 13.0, 14.3, 15.2, 55.4, 61.2, 111.7, 114.1

(2C), 120.1, 123.6, 124.1, 126.8, 127.6 (2C), 127.8 (2C), 128.0, 128.3 (2C), 131.6, 134.3, 134.8, 135.0, 137.3, 142.8, 143.7, 145.6, 159.3, 159.6, 161.2, 171.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}$: 540.1839; найдено: 540.1856.

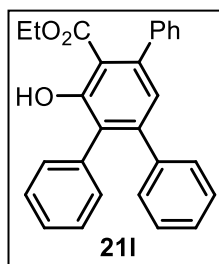
Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-гидрокси-4,6-ди(тиофен-2-ил)бензоат



(21j). Выход 81 мг (61%, метод D), 0.12 г (22%, метод E). Светло-коричневый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.98 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.07 (с, 3H), 2.46 (с, 3H), 4.13 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.49 (с, 1H), 6.90–6.95 (м, 1H), 6.97–7.09 (м, 3H), 7.25–7.30 (м, 2H), 7.33–7.37 (м, 1H), 10.76 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.3, 13.6, 61.5, 112.3, 123.0, 123.7, 125.2, 126.1, 126.2, 126.7, 126.9, 127.4, 127.5, 127.8, 128.0,

131.3, 135.8, 136.6, 138.9, 141.5, 143.4, 159.7, 170.6. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 440 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}_3$: 441.0647; найдено: 441.0636.

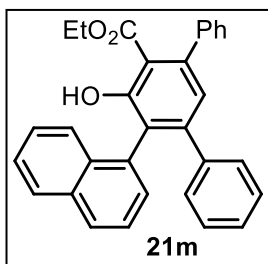
Этил-5'-гидрокси-6'-фенил-1,1':3',1''-трифенил-4'-карбоксилат (21l). Выход 88 мг



(74%, метод A), 75 мг (63%, метод C), 85 мг (72%, метод D), 121 мг (25%, метод E). Белый порошок, т. пл. 173–176 °С. ИК (KBr): 3058, 2989, 1651, 1379, 1303, 1224, 755, 696 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.80 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 4.04 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.96 (с, 1H), 7.07–7.44 (м, 15H), 11.12 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.1, 61.2, 111.2,

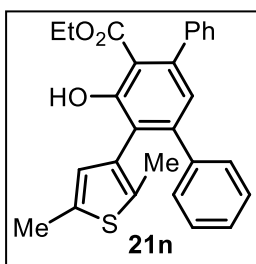
124.3, 126.9, 127.1, 127.5, 127.7 (2C), 127.8 (4C), 128.3 (2C), 128.8, 129.6 (2C), 131.2 (2C), 135.9, 140.4, 142.9, 143.8, 146.3, 159.1, 171.2. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 394 (70) $[\text{M}]^+$, 348(100) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3$: 395.1642; найдено: 395.1636.

Этил-5'-гидрокси-6'-(1-нафтил)-1,1':3',1''-трифенил-4'-карбоксилат (21m).



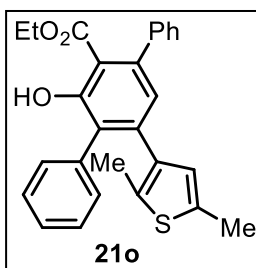
Выход 73 мг (55%, метод А), выход 164 мг (30%, метод Е). Бесцветные кристаллы, т. пл. 195–196 °С. ИК (KBr): 3055, 3036, 2958, 2927, 1657, 1602, 1377, 1223, 1129, 778, 700 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.84 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 4.07 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 7.00–7.11 (м, 5H), 7.19 (д, J = 7.0 Гц, 1H), 7.33–7.51 (м, 9H), 7.19 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 7.83–7.92 (м, 1H), 11.01 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.1, 61.2, 111.1, 124.3, 125.3, 125.6, 126.0, 126.1, 126.5, 126.9, 127.1, 127.6 (2C), 127.7 (2C), 127.8, 128.3 (2C), 128.4, 128.6, 128.7 (2C), 132.8, 133.3, 134.2, 140.2, 142.9, 144.2, 147.4, 159.6, 171.1. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 444 (90) $[\text{M}]^+$, 398 (100) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_3$: 445.1798; найдено: 445.1798.

Этил-6'-(2,5-диметил-3-тиенил)-5'-гидрокси-1,1':3',1''-трифенил-4'-



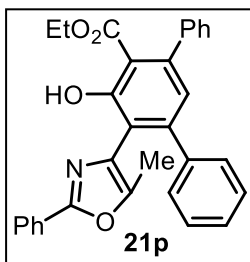
карбоксилат (21n). Выход 77 мг (60%, метод С), 0.15 г (29%, метод Е). Желтый порошок. ИК (KBr): 2957, 2919, 1731, 1657, 1599, 1375, 1261, 1142, 699 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.80 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 1.93 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 4.04 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.51 (с, 1H), 6.95 (с, 1H), 7.12–7.41 (м, 10H), 11.06 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.0, 13.8, 15.3, 61.1, 111.1, 123.0, 123.9, 126.8, 127.2, 127.7 (2C), 127.8 (2C), 128.0, 128.2 (2C), 128.9 (2C), 129.3, 131.5, 134.3, 135.3, 140.4, 142.9, 146.8, 159.6, 171.1. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 428 (75) $[\text{M}]^+$, 382 (100) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$: 429.1519; найдено: 429.1520.

Этил-5'-(2,5-диметил-3-тиенил)-3'-гидрокси-1,1':4',1''-трифенил-2'-



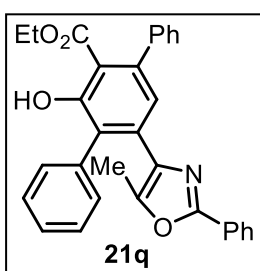
карбоксилат (8d). Выход 63 мг (49%, метод С), 158 мг (30%, метод Е). Желтый порошок. ИК (KBr): 2958, 2924, 1741, 1658, 1601, 1378, 1251, 1177, 699 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.80 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.02 (с, 3H), 2.28 (с, 3H), 4.04 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.28 (с, 1H), 6.85 (с, 1H), 7.18–7.42 (м, 10H), 11.13 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.0, 13.9, 15.0, 61.2, 111.1, 124.6, 126.7, 126.8, 127.5 (2C), 127.6 (2C), 128.2 (2C), 128.3, 128.9, 130.7 (2C), 135.1, 135.9, 136.7, 141.9, 142.9, 143.3, 158.9, 171.2. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 428 (90) $[\text{M}]^+$, 382 (100) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$: 429.1519; найдено: 429.1511.

Этил-5'-гидрокси-6'-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-1,1':3',1''-трифенил-4'-



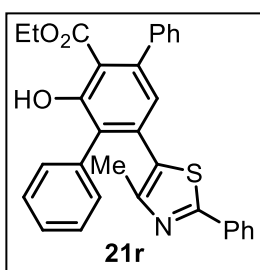
карбоксилат (21p). Выход 70 мг (49%, метод D), 0.22 г (37%, метод E). Желтые кристаллы, т. пл. 189–191 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.89 (м, 3H), 1.80 (с, 3H), 4.09 (м, 2H), 7.00 (с, 1H), 7.25–7.45 (м, 13H), 8.02–8.12 (м, 2H), 11.00 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.6, 13.2, 61.2, 114.1, 117.2, 126.2, 127.8 (2C), 128.2 (4C), 128.3, 128.5 (2C), 128.7 (2C), 129.0 (2C), 129.5, 130.1, 131.2, 140.4, 142.1, 144.2, 146.4 (2C), 158.9, 159.8, 170.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₂₅NO₄: 476.1856; найдено: 476.1765.

Этил-3'-гидрокси-5'-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-1,1':4',1''-трифенил-2'-



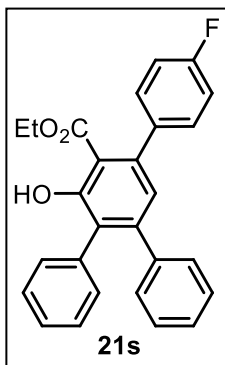
карбоксилат (21q). Выход 91 мг (64%, метод C), 175 мг (30%, метод E), желтые кристаллы, т. пл. 111–113 °С. ИК (KBr): 3059, 2978, 2927, 1656, 1598, 1374, 1244, 698 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.80 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 1.74 (с, 3H), 4.03 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 7.16 (с, 1H), 7.22–7.45 (м, 13H), 7.91–8.00 (м, 2H), 11.20 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.7, 13.0, 61.2, 111.8, 124.5, 126.0 (2C), 126.8, 127.0, 127.5, 127.6 (2C), 127.9 (2C), 128.3 (2C), 128.7 (2C), 129.9, 131.0 (2C), 132.6, 134.1, 135.7, 136.8, 139.4, 143.8, 145.7, 159.0, 159.6, 171.2. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 475 (100) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₂₅NO₄: 476.1856; найдено: 476.1846.

Этил-3'-гидрокси-5'-(4-метил-2-фенилтиазол-5-ил)-1,1':4',1''-трифенил-2'-



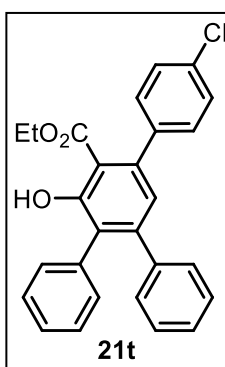
карбоксилат (21r). Выход 105 мг (71%, метод D), 0.18 г (30%, метод E). Светло-желтый порошок, т. пл. 143–145 °С. ИК (KBr): 2963, 1683, 1656, 1312, 1261, 1108, 1014, 698 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.84 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H), 2.23 (с, 3H), 4.07 (кв, *J* = 7.2 Гц), 7.02 (с, 1H), 7.25–7.52 (м, 13H), 7.80–8.94 (м, 2H), 11.16 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.0, 16.1, 61.4, 112.4, 125.2, 126.3 (2C), 127.1, 127.6, 127.8 (2C), 128.0 (2C), 128.2 (2C), 128.8 (2C), 129.9, 130.1, 130.2, 130.6 (2C), 133.4, 135.2, 136.3, 142.4, 143.7, 150.4, 159.1, 166.7, 170.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₂₅NO₃S: 492.1628; найдено: 492.1618.

Этил-5'--(4-фторфенил)-3'-гидрокси-[1,1':2',1''-трифенил]-4'-карбоксилат (21s).



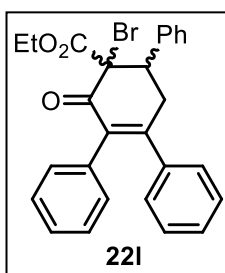
Выход 62 мг (50%, метод D), 0.14 г (28%, метод E). Белый порошок, т. пл. 139–141 °С. ИК (KBr): 2978, 1668, 1603, 1513, 1380, 1214, 1155, 698 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.90 (т, J = 7.2 Гц, 3H), 4.08 (кв, J = 7.2 Гц, 2H), 6.93 (с, 1H), 7.08–7.34 (м, 14H), 11.21 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.2, 61.3, 114.5 (д, J_{CF} = 21.6 Гц, 2C), 124.3, 126.9, 127.1, 127.8 (4C), 128.4, 129.6 (2C), 129.8 (д, J_{CF} = 7.8 Гц, 2C), 131.1 (2C), 135.7, 138.9, 140.3, 142.6, 144.3, 146.4, 159.3, 171.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z [M+H]⁺ вычислено для C₂₇H₂₁FO₃: 413.1547; найдено: 413.1538.

Этил-5'--(4-хлорфенил)-3'-гидрокси-[1,1':2',1''-трифенил]-4'-карбоксилат (21t).



Выход 45 мг (35%, метод D), 0.12 г (23%, метод E). Белый порошок, т. пл. 178–181 °С. ИК (KBr): 2985, 1649, 1492, 1374, 1219, 1089, 698 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.90 (т, J = 7.2 Гц, 3H), 4.09 (кв, J = 7.2 Гц, 2H), 6.90 (с, 1H), 7.08–7.34 (м, 12H), 7.36–7.43 (м, 2H), 11.26 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.2, 61.4, 110.9, 124.1, 127.0, 127.1, 127.8 (6C), 128.6, 129.5 (2C), 129.6 (2C), 131.1 (2C), 132.9, 135.7, 140.2, 141.4, 142.4, 146.5, 159.4, 171.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z [M+Na]⁺ вычислено для C₂₇H₂₁ClO₃: 451.1071; найдено: 451.1064.

Этил-4'-бром-3'-оксо-5'-фенил-3',4',5',6'-тетрагидро-[1,1':2',1''-трифенил]-4'-

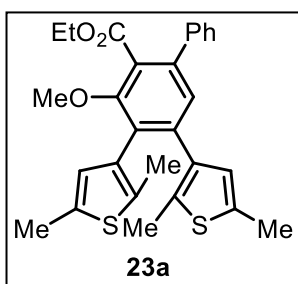


карбоксилат (22i). Выход 114 мг (80%). Светло-серое твердое вещество, т. пл. 222–225 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.25 (т, J = 7.0 Гц, 3H), 3.06 (дд, J = 4.3, 19.2 Гц, 1H), 3.43 (дд, J = 10.7, 19.2 Гц, 1H), 4.17–4.28 (м, 3H), 7.00–7.54 (м, 15H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0, 37.5, 47.1, 63.2, 72.5, 127.3, 127.5, 127.7 (2C), 128.1 (2C), 128.2 (2C), 128.4 (3C), 128.9 (2C), 130.8 (2C), 134.0, 134.5, 137.2, 139.5, 157.3, 165.9, 188.4. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (90) [M+H-Br]⁺, 349 (85), 323 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₂₇H₂₃BrO₃: 475.0903 (⁷⁹Br), 477.0884 (⁸¹Br); найдено: 475.0892 (⁷⁹Br), 477.0873 (⁸¹Br).

Синтез производных фенола 23.

Фенол 23а. К раствору фенола **21а** (100 мг, 0.2 ммоль) в ДМФА (2 мл) прибавляли K_2CO_3 (29 мг, 0.21 ммоль), метилиодид (13 мкл, 0.21 ммоль) и перемешивали 1 час при комнатной температуре. Реакционную массу выливали в воду (50 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 20 мл), объединенные органические фазы промывали водой (2 × 50 мл), высушивали над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали флэш-хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 20:1).

Этил-4,5-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-метокси-[1,1'-бифенил]-2-

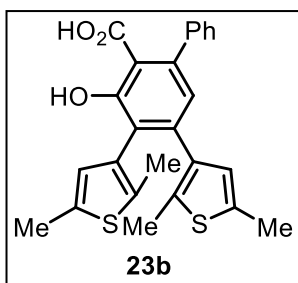


карбоксилат (23а). Выход 79 мг (83%). Светло-желтый порошок. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.10 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.03 (с, 3H), 2.15 (с, 3H), 2.33 (с, 3H), 2.39 (с, 3H), 3.47 (с, 3H), 4.20 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 6.20 (с, 1H), 6.42 (с, 1H), 7.15 (с, 1H), 7.37-7.51 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.8 (3C), 15.0, 15.1, 61.2, 61.3, 127.3 (2C), 127.5, 127.6, 127.9, 128.3 (2C), 128.4 (2C), 129.0, 131.8, 132.9,

134.4, 134.6, 134.7, 136.8, 139.4, 139.7, 139.9, 155.7, 168.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{28}H_{28}O_3S_2$: 477.1553; найдено: 477.1545.

Фенол 23b. К раствору фенола **21а** (100 мг, 0.2 ммоль) в этаноле (1 мл) прибавляли раствор гидроксида калия (56 мг, 1.0 ммоль) в воде (1 мл), и кипятили до завершения реакции (контроль по ТСХ). Охлажденную реакционную массу выливали в воду (50 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 30 мл), промывали водой (50 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали флэш-хроматографией (элюент этилацетат).

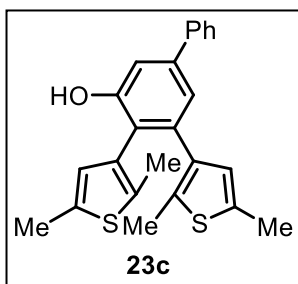
4,5-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-гидрокси-[1,1'-бифенил]-2-карбоновая



кислота (23b). Выход 56 мг (65%). Серый порошок. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.03 (с, 3H), 2.18 (с, 3H), 2.31 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 6.21 (с, 1H), 6.42 (с, 1H), 6.82 (с, 1H), 7.37-7.40 (м, 5H), 11.03 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.9 (2C), 14.9, 15.2, 109.0, 124.3, 125.0, 127.1, 127.4, 127.7, 128.0 (2C), 128.4 (2C), 131.3, 133.6, 134.8 (2C), 134.9, 136.6, 141.7, 143.5 (2C), 160.6, 173.9. Масс-спектр

высокого разрешения (ESI): m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{25}H_{22}O_3S_2$: 435.1083; найдено: 435.1069.

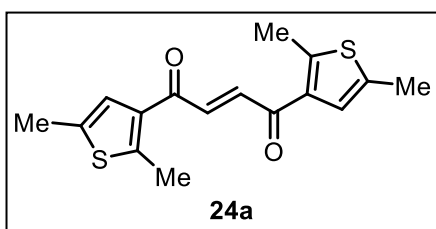
Фенол 23с был синтезирован из циклогексенона **20а** по методу С синтеза фенолов.



4,5-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-[1,1'-бифенил]-3-ол (23с). Выход 82 мг (70%). Серый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.13$ (с, 3H), 2.24 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.44 (с, 3H), 5.34 (уш с, 1H), 6.29 (с, 1H), 6.42 (с, 1H), 7.21 (д, $J = 1.5$ Гц, 1H), 7.29 (д, $J = 1.5$ Гц, 1H), 7.36-7.43 (м, 1H), 7.49 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.71 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.7, 13.9, 15.0, 15.2, 112.3, 121.3, 121.4, 127.0$ (2C), 127.2, 127.5, 127.6, 128.8 (2C), 130.7, 132.6, 134.5, 135.8, 137.2, 137.5, 138.3, 140.6, 141.5, 153.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{OS}_2$: 391.1185; найдено: 391.1190.

Синтез бут-2-ен-1,4-дионов 24 (модифицированная методика [117]). К раствору соответствующего 1-(гетеро)арилэтан-1-она (5 ммоль) в ДМФА (20 мл) прибавляли бромид меди(II) (0.2 ммоль) и иод (2 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 80 °С до завершения реакции (контроль по ТСХ). Реакционную смесь выливали в 5% раствор тиосульфата натрия (200 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 50 мл), объединенные органические фазы промывали водой (2 × 100 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир – этилацетат 6:1).

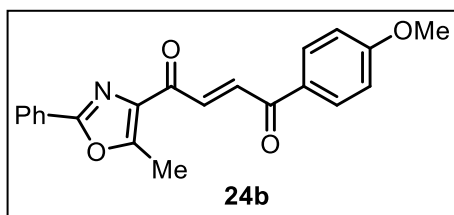
(E)-1,4-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)бут-2-ен-1,4-дион (24а). Получен из 1-(2,5-диметилтиофен-3-ил)этан-1-она. Выход 0.45 г (59%).



Желтые кристаллы, т. пл. 91-92 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.44$ (с, 3H), 2.73 (с, 3H), 7.12 (с, 1H), 7.66 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.9, 16.2, 126.1, 135.6, 135.8, 136.8, 149.6, 185.2$. MSHR (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$

вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$: 305.0664; найдено: 305.0646.

(E)-1,4-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)бут-2-ен-1,4-дион (24b). Получен из 1-(5-

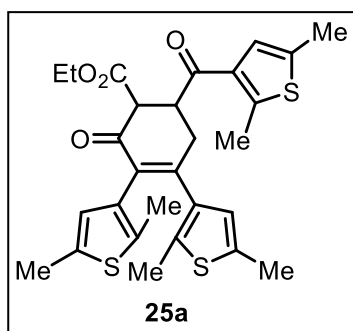


метил-2-фенилоксазол-4-ил)этан-1-она и 1-(4-метоксифенил)этан-1-она (соотношение 1:1). Выход 0.39 г (45%). Желтое твердое вещество, т. пл. 141-142 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.80 (с, 3H), 3.91 (с, 3H),

7.01 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.45-7.51 (м, 3H), 8.03-8.16 (м, 6H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.7, 55.5, 114.1, 126.5 (2C), 126.6, 128.8 (2C), 130.2 (2C), 130.8, 131.3 (2C), 134.8, 135.4, 135.9, 156.8, 159.0, 164.1, 185.1, 188.6. MSHR (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₁₇NO₄: 348.1230; найдено: 348.1233.

Циклогексеноны 25 получены из кетоэфира **2a** и соответствующих бут-2-ен-1,4-дионов **24** по методике, аналогичной получению соединений **19**.

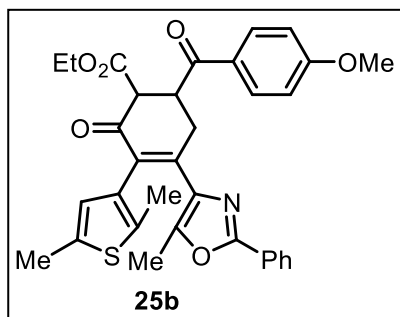
Этил-3,4-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-6-(2,5-диметилтиофен-3-карбонил)-2-оксоциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (25a). Выход 0.29 г (45%). Серый порошок. ¹H



ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.34 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 1.82 (с, 3H), 1.93 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 2.62 (с, 3H), 2.78 (дд, *J* = 17.5, 10.2 Гц, 1H), 3.07 (дд, *J* = 17.5, 3.0 Гц, 1H), 3.36 (д, *J* = 2.6 Гц), 4.14 (дт, *J* = 10.2, 3.0 Гц, 1H), 4.30 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 6.43 (с, 1H), 6.61 (с, 1H), 6.80 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2 (3C), 14.9, 15.2 (2C), 16.0, 42.2, 44.4, 59.0, 61.5, 124.4, 125.6, 126.3, 128.0, 131.6, 134.8, 134.9, 135.3, 135.7 (2C),

137.5, 137.9, 148.0, 168.0, 169.0, 193.4, 199.4. MSHR (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₈H₃₀O₄S₃: 527.1379; найдено: 527.1373.

Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-6-(4-метоксибензоил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-2-оксоциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (25b). Выход 0.43 г (61%).



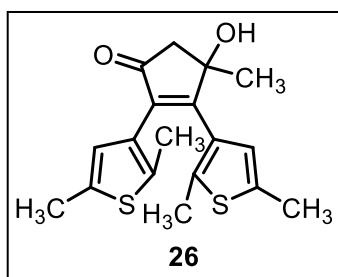
Желтый порошок. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.31 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 1.95 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.71 (с, 3H), 3.06 (дд, *J* = 17.3, 11.2 Гц, 1H), 3.43 (д, *J* = 2.4 Гц, 1H), 3.46 (дд, *J* = 17.3, 2.9 Гц, 1H), 3.82 (с, 3H), 4.25-4.30 (м, 2H), 4.45 (дт, *J* = 11.2, 2.4 Гц, 1H), 6.46 (с, 1H), 6.88 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 7.41 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 7.44-7.49 (м, 3H), 7.97-8.02 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75

МГц, CDCl₃): δ = 12.4, 14.0, 14.2, 15.3, 40.2, 44.4, 55.3, 58.9, 61.5, 114.1 (2C), 126.2, 126.4 (3C), 126.6, 128.1, 128.8 (2C), 130.1 (2C), 130.8, 133.5, 135.0, 135.1, 136.3, 155.0, 158.8, 161.0, 168.9, 170.9, 194.7, 199.3. MSHR (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₃₃H₃₁NO₆S: 570.1945; найдено: 570.1943.

V.4 Эксперимент к разделам III.1.4 и III.1.5

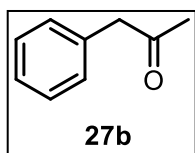
К раствору кетозфира **2a** (8.3 ммоль, 2.00 г) в этаноле (31 мл) добавляли раствор гидроксида калия (41.7 ммоль, 2.33 г) в воде (31 мл). Реакционную смесь кипятили 35 ч, охлаждали, выливали в воду (300 мл) и экстрагировали этилацетатом (5 × 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир – этилацетат 4:1), получая 816 мг (59%) диарилэтена **26** в виде серого порошка.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-гидрокси-4-метилциклопент-2-ен-1-он

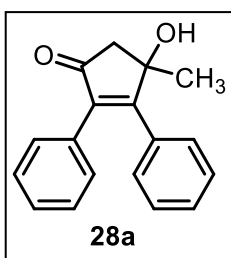


(26). Т. пл. 159-161 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.52 (с, 3H), 1.76 (с, 3H), 1.92 (с, 3H), 2.24 (уш с, 1H), 2.36 (с, 3H), 2.46 (с, 3H), 2.77 (д, J = 18.3 Гц, 1H), 2.82 (д, J = 18.3 Гц, 1H), 6.43 (с, 1H), 6.95 (с, 1H). ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-d₆): δ = 1.28 (с, 3H), 1.68 (с, 3H), 1.84 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 2.39 (с, 3H), 2.60 (д, J = 18.1 Гц, 1H), 2.70 (д, J = 18.1 Гц, 1H), 5.58 (уш с, 1H), 6.36 (с, 1H), 7.03 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.1, 14.3, 15.2 (2C), 27.4, 51.5, 76.8, 125.0, 126.3, 127.6, 130.2, 135.7, 135.9, 136.5, 136.7, 137.3, 167.5, 204.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₂₀O₂S₂ 333.0977, найдено 333.0972.

Реакция кетозфира 2b на основе бензола. К раствору этил-3-оксо-4-фенилбутаноата **2b** (73 ммоль, 15.3 г) в этаноле (273 мл) добавляли раствор гидроксида калия (0.37 моль, 20.700 г) в воде (273 мл). Реакционную смесь кипятили 2 ч, охлаждали, выливали в воду (500 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 100 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (300 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир → петролейный эфир – этилацетат 4:1).

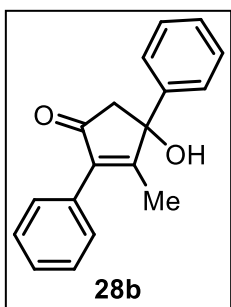


1-Фенилпропан-2-он (27b). Выход 5.38 г (55%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.17 (с, 3H), 3.72 (с, 2H), 7.21-7.39 (м, 5H).



4-Гидрокси-4-метил-2,3-дифенилциклопент-2-ен-1-он (28a).

Выход 0.42 г (4%). Бесцветные кристаллы. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.55$ (с, 3H), 2.83 (д, $J = 18.5$ Гц, 1H), 2.91 (д, $J = 18.5$ Гц, 1H), 7.18-7.26 (м, 5H), 7.32-7.39 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 27.0, 51.8, 76.6, 128.1$ (3C), 128.4 (2C), 128.9 (3C), 129.6 (2C), 130.6, 133.6, 139.2, 170.6, 204.0. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 264 (100) $[\text{M}]^+$, 249 (90) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 265.1223, найдено 265.1232.

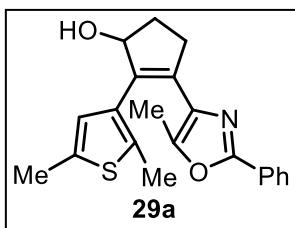


4-Гидрокси-3-метил-2,4-дифенилциклопент-2-ен-1-он (28b).

Выход 0.40 г (4%). Желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.97$ (с, 3H), 2.98 (д, $J = 18.5$ Гц, 1H), 3.08 (д, $J = 18.5$ Гц, 1H), 7.31-7.48 (м, 10H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 12.6, 53.8, 79.9, 124.6$ (2C), 127.6, 128.2, 128.4 (2C), 128.6, 128.8 (2C), 129.2 (2C), 130.8, 143.4, 171.7, 203.9. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 264 (100) $[\text{M}]^+$, 249 (60) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 265.1223, найдено 265.1221.

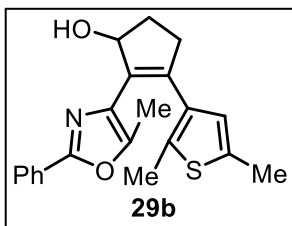
Спирты 29. 2,3-Диарилциклопент-2-ен-1-он **5** (0.5 ммоль) растворяли в метаноле (3 мл) и по частям прибавляли борогидрид натрия (95 мг, 2.5 ммоль). Реакционную массу перемешивали 2 ч, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 20 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-ол (29a).



Выход 0.16 г (93%). Желтое твердое вещество, т. пл. 115–117 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.83$ (с, 3H), 1.92–2.03 (м, 4H), 2.35–2.52 (м, 4H), 2.66–2.81 (м, 1H), 3.09–3.23 (м, 1H), 5.04–5.13 (м, 1H), 6.63 (с, 1H), 7.38–7.51 (м, 3H), 7.93–8.04 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 10.8, 14.3, 15.3, 32.7, 33.6, 80.8, 126.1, 127.6, 128.7, 129.9, 132.7, 133.4, 133.5, 133.9, 136.3, 137.2, 145.8, 159.5$. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (40) $[\text{M}]^+$, 333 (30), $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}$, 352.1366; найдено, 352.1361.

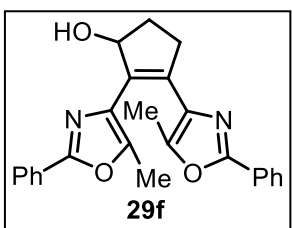
3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-ол (29b).



Выход 0.16 г (93%). Желтое твердое вещество, т. пл. 149–150 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.77 (с, 3H), 1.96–2.10 (м, 4H), 2.37–2.51 (м, 4H), 2.74–3.85 (м, 2H), 4.33 (с, 1H), 5.20–5.27 (м, 1H), 6.54 (с, 1H), 7.40–7.51 (м, 3H), 7.96–8.05 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.6, 14.3, 15.2, 29.8, 31.2, 36.4, 80.2, 126.1, 127.3,

128.8, 130.2, 131.2, 132.8, 133.1, 134.6, 136.3, 137.8, 145.9, 159.4. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (10) $[\text{M}]^+$, 333 (30) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}$, 352.1366; найдено, 352.1363.

2,3-Бис(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-ол (29f).

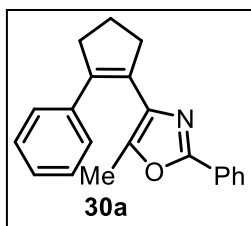


Выход 0.19 г (95%). Желтое твердое вещество, т. пл. 180–181 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.94 (с, 3H), 1.98–2.09 (м, 4H), 2.45–2.54 (м, 1H), 2.94–3.02 (м, 2H), 5.15–5.25 (м, 1H), 7.41–7.49 (м, 6H), 7.97–8.05 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.5, 29.8, 31.2, 34.8, 80.4,

126.2, 126.2, 127.3, 127.5, 128.8, 130.2, 130.3, 131.9, 132.7, 133.5, 145.6, 145.7, 159.78, 160.0. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (15) $[\text{M}]^+$, 380 (60) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3$, 399.1703; найдено, 399.1696.

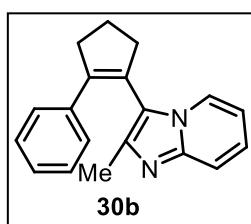
Синтез производных циклопентена 30 и циклогексена 31. К охлажденному до 0 °С раствору циклоалкенона (0.6 ммоль) в дихлорметане (3 мл) прибавляли одновременно растворы триэтилсилана (210 мг, 1.8 ммоль) и трифторметансульфокислоты (180 мг, 1.2 ммоль) в дихлорметане (3 мл) в атмосфере аргона. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре (в случае диарилэтенон **6a**, **5a**, **8g**, **5c**, **20b**) или кипятили (в случае диарилэтенон **6p**, **5g**, **5j**, **5m**, **5l**, **5k**, **20h**) до завершения реакции (ТСХ контроль). Реакционную массу выливали в 5% раствор гидрокарбоната натрия (100 мл) и экстрагировали дихлорметаном (2 x 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир (150 мл) → петролейный эфир - этилацетат 6:1).

5-Метил-2-фенил-4-(2-фенилциклопент-1-ен-1-ил)оксазол (30a). Диарилэтен:



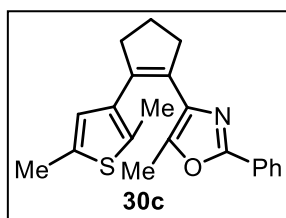
6a. Выход 128 мг (71%). Желтые кристаллы, т. пл. 81-83 °С. ИК (KBr), cm^{-1} : 2951, 2842, 1602, 1493, 1447, 1333, 770, 691. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.76 (с, 3H), 2.03-2.18 (м, 2H), 2.84-3.02 (м, 4H), 7.11-7.33 (м, 5H), 7.38-7.50 (м, 3H), 7.99-8.08 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.9, 22.3, 38.0, 126.0, 126.6, 127.4, 127.8, 128.1, 128.6, 129.2, 129.7, 133.9, 138.3, 140.1, 144.2, 159.6. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 (40) $[\text{M}]^+$, 196 (10), 155 (35). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}$: 302.1539; найдено: 302.1533.

2-Метил-3-(2-фенилциклопент-1-ен-1-ил)имидазо[1,2-а]пиридин (30b).



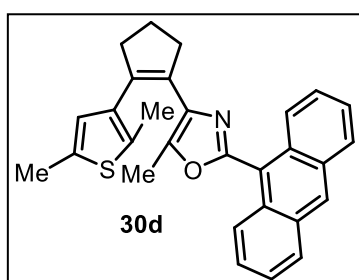
Диарилэтен: **6p.** Выход 105 мг (64%), Желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.12-2.25 (м, 2H), 2.32 (с, 3H), 2.89 (т, J = 7.4 Гц, 2H), 3.06 (т, J = 7.3 Гц, 2H), 6.60 (т, J = 6.8 Гц, 1H), 6.97-7.17 (м, 6H), 7.57 (т, J = 8.3 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.1, 22.6, 36.6, 37.6, 111.5, 116.4, 118.8, 123.8, 124.0, 125.3, 126.4, 127.3, 128.3, 136.8, 140.5, 142.8, 144.4. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 274 (10) $[\text{M}]^+$, 78 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2$: 275.1543; найдено: 275.1542.

4-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-5-метил-2-фенилоксазол (30c).



Диарилэтен: **5a.** Выход 130 мг (65%). Желтые кристаллы, т. пл. 99-103 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.80 (с, 3H), 2.02-2.12 (м, 2H), 2.03 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.78 (т, J = 7.4 Гц, 2H), 2.93 (т, J = 7.4 Гц, 2H), 6.48 (с, 1H), 7.48-7.47 (м, 3H), 7.97-8.04 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.6, 14.2, 15.1, 22.7, 36.8, 38.8, 126.0, 126.2, 127.7, 128.6, 129.7, 130.0, 132.0, 133.9, 135.2, 135.5, 135.8, 144.9, 159.2. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 335 (35) $[\text{M}]^+$, 320 (30) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 214 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NOS}$: 336.1417; найдено: 336.1419.

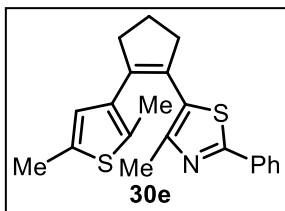
4-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-2-антрацен-9-ил-5-метил



оксазол (**30d**). Диарилэтен: **8g.** Выход 159 мг (61%). Желтое твердое вещество, т. пл. 137-138 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.95 (с, 3H), 2.05-2.17 (м, 2H), 2.21 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 2.81 (т, J = 7.4 Гц, 2H), 3.06 (т, J = 7.4 Гц, 2H), 6.60 (с, 1H), 7.41-7.52 (м, 4H), 8.00-8.10 (м, 4H), 8.58 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.7, 14.4, 15.2, 22.8, 37.0, 39.0, 122.2,

125.3, 125.7, 126.2, 126.7, 126.8, 128.5, 129.8, 130.3, 131.2, 131.3, 131.7, 131.8, 133.9, 135.4, 135.8, 135.9, 145.7, 157.7. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 435 (100) $[M]^+$, 420 (60) $[M-CH_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{29}H_{26}NOS$: 436.1730; найдено: 436.1720.

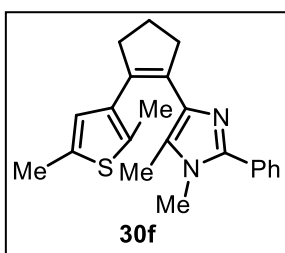
5-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-4-метил-2-фенилтиазол



(30e). Диарилэтен: **5c**. Выход 126 мг (60%). Желтые кристаллы, т. пл. 130-131 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.00 (с, 3H), 2.03-2.13 (м, 2H), 2.10 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.75-2.95 (м, 4H), 6.46 (с, 1H), 7.35-7.46 (м, 3H), 7.80-7.92 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ =

14.2, 15.2, 16.5, 22.9, 38.9, 39.5, 125.7, 126.2, 128.8, 129.1, 129.5, 129.8, 132.9, 133.8, 134.6, 135.9, 138.0, 149.8, 164.8. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{21}H_{22}NS_2$: 352.1188; найдено: 352.1179.

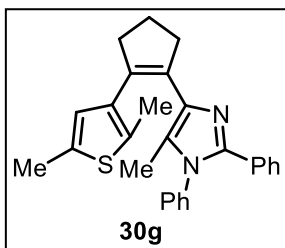
4-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-1,5-диметил-2-фенил-1H-



имидазол (30f). Диарилэтен: **5g**. Выход 104 мг (50%), Желтое аморфное вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.65 (с, 3H), 1.95 (с, 3H), 1.97-2.09 (м, 2H), 2.37 (с, 3H), 2.71-2.83 (м, 2H), 2.90-3.01 (м, 2H), 3.48 (с, 3H), 6.49 (с, 1H), 7.34-7.65 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 9.4, 14.3, 15.1, 22.8, 31.8, 37.6, 38.8, 125.8, 126.5, 128.2,

128.4, 128.9, 131.2, 131.6, 133.0, 133.4, 134.8, 135.4, 136.1, 146.5. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 348 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{22}H_{24}N_2S$: 349.1733; найдено: 349.1179.

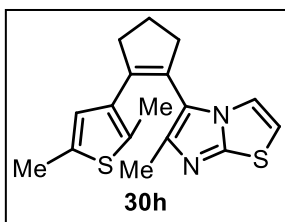
4-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-5-метил-1,2-дифенил-1H-



имидазол (30g). Диарилэтен: **5j**. Выход 98 мг (40%). Желтое аморфное вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.44 (с, 3H), 2.03 (с, 3H), 2.03-2.13 (м, 2H), 2.37 (с, 3H), 2.74-2.86 (м, 2H), 2.99-3.12 (м, 2H), 6.52 (с, 1H), 7.04-7.44 (м, 10H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 10.0, 14.3, 15.1, 22.9, 37.4, 38.8, 126.5, 127.1, 127.7, 127.8, 128.0,

128.2, 128.4, 129.4, 130.8, 131.6, 133.1, 133.8, 134.9, 135.9, 136.0, 137.7, 145.7. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 410 (40) $[M]^+$, 395 (100) $[M-CH_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{22}H_{24}N_2S$: 411.1889; найдено: 411.1879.

5-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-6-метилимидазо[2,1-

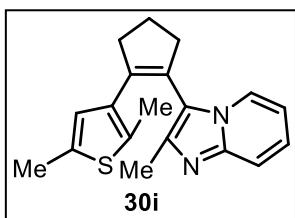


b][1,3]тиазол (30h). Диарилэтен: **5m**. Выход 107 мг (57%).

Светло-коричневое твердое вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.73$ (с, 3H), 2.00-2.13 (м, 2H), 2.22 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 2.74-2.94 (м, 4H), 6.41-6.53 (м, 2H), 6.67 (д, $J = 4.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.8, 14.4, 15.1, 23.1, 37.0, 38.2, 110.5, 118.6, 125.3, 125.5, 126.4, 133.0, 134.4,$

136.2, 136.3, 141.0, 147.4. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 314 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}_2$: 315.0984; найдено: 315.0972.

3-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-2-метилимидазо[1,2-

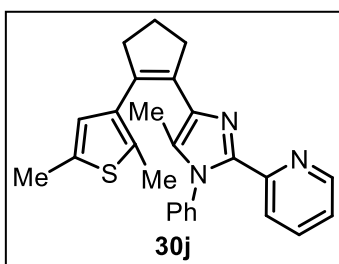


a]пиридин (30i). Диарилэтен: **5l**. Выход 88 мг (48%). Желтое

аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.64$ (с, 3H), 2.07-2.18 (м, 2H), 2.25 (с, 3H), 2.28 (с, 3H), 2.80-2.94 (м, 4H), 6.39 (с, 1H), 6.51-6.60 (м, 1H), 6.99-7.09 (м, 1H), 7.45 (д, $J = 9.0$ Гц, 1H), 7.56 (д, $J = 6.9$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.8, 14.3, 15.0,$

23.3, 36.6, 38.1, 111.1, 116.3, 119.2, 123.2, 124.0, 125.0, 126.1, 133.0, 134.4, 135.8, 138.9, 141.1, 144.3. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}$: 309.1420; найдено: 309.1422.

2-(4-(2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил)-5-метил-1-фенил-1H-

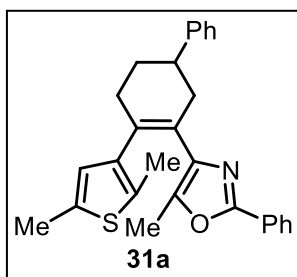


имидазол-2-ил)пиридин (30j). Диарилэтен: **5k**. Выход 124 мг (51%). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 126-129 °С.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.44$ (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 2.05-2.14 (м, 2H), 2.37 (с, 3H), 2.81 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 3.07 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 6.51 (с, 1H), 7.02-7.13 (м, 3H), 7.37-7.42 (м, 3H), 7.57-7.64 (м,

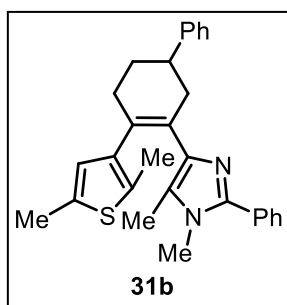
1H), 7.80 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 8.25 (д, $J = 4.6$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 10.0, 14.4, 15.1, 22.9, 37.5, 38.8, 122.2, 123.2, 126.4, 127.6$ (2C), 128.1, 128.6, 129.0 (2C), 131.8, 132.6, 134.5, 135.1, 135.9, 136.1, 138.1, 144.4, 148.6, Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}$ 412.1842; найдено 412.1833.

4-(4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-1,2,5,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-3-ил)-5-



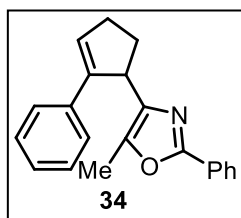
метил-2-фенилоксазол (31a). Диарилэтен: **20b**. Выход 130 мг (51%). Желтое твердое вещество, т. пл. 137-139 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.81 (с, 3H), 2.06 (с, 3H), 1.97–2.15 (м, 2H), 2.36 (с, 3H), 2.47–2.60 (м, 3H), 2.94–3.16 (м, 2H), 6.44 (с, 1H), 7.17–7.52 (м, 8H), 7.91–8.03 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.7, 14.1, 15.2, 30.1, 32.4, 37.6, 40.3, 125.9 (2C), 126.1, 126.5, 126.9, 127.0 (2C), 127.8, 128.4 (2C), 128.6 (2C), 129.6, 131.3, 132.6, 135.1, 136.9, 139.1, 144.4, 146.6, 159.0; Масс-спектр (EI) *m/z* (%) = 425 (100) [M]⁺; Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₈H₂₇NOS 426.1886, найдено 426.1873.

4-(4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-1,2,5,6-тетрагидро-[1,1'-бифенил]-3-ил)-1,5-



диметил-2-фенил-1H-имидазол (31b). Диарилэтен: **20g**. Выход 152 мг (58%). Белое твердое вещество, т. пл. 127–128 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.69 (с, 3H), 1.88–2.16 (м, 2H), 1.99 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.43–2.62 (м, 3H), 2.98–3.19 (м, 2H), 3.43 (с, 3H), 6.48 (с, 1H), 7.15–7.58 (м, 10H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 9.7, 14.1, 15.1, 30.2, 31.7, 32.4, 38.6, 40.6, 125.0, 125.8, 127.0, 127.1 (2C), 128.1, 128.2 (2C), 128.4 (2C), 128.8 (2C), 129.8, 130.3, 131.2, 131.4, 134.1, 138.5, 139.8, 146.0, 147.0; Масс-спектр (EI) *m/z* (%) = 438 (70) [M]⁺, 423 (100) [M-CH₃]⁺; Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₃₀N₂S 439.2202, найдено 439.2186.

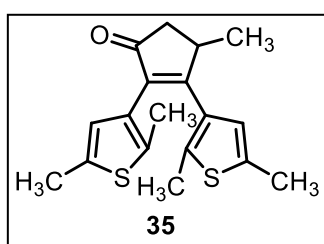
5-Метил-2-фенил-4-(2-фенилциклопент-2-ен-1-ил)оксазол (34).



Выход 18 мг (10%). Желтое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.05-2.19 (м, 1H), 2.20 (с, 3H), 2.48-2.80 (м, 3H), 4.31-4.43 (с, 1H), 7.12-7.46 (м, 8H), 7.91-8.02 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.5, 32.1, 32.6, 42.5, 126.0, 126.7, 127.1, 128.4, 128.7, 128.9, 129.5, 131.1, 135.6, 136.6, 142.4, 144.2, 159.1. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 301 (100) [M]⁺, 286 (95). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₂₀NO: 302.1539; найдено: 302.1539.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метилциклопент-2-ен-1-он (35).

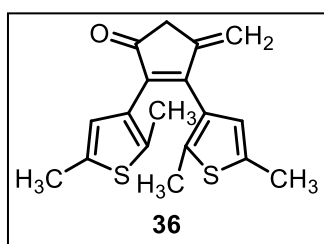
Реакцию проводили в атмосфере аргона. К раствору диарилэтена **25** (200 мг, 0.60 ммоль) в сухом дихлорметане (2 мл) прибавляли одновременно растворы триэтилсилана (0.19 мл, 1.2 ммоль) в сухом дихлорметане (2 мл) и трифторметансульфо кислоты (60 мкл, 0.66 ммоль) в сухом дихлорметане (2 мл) по каплям при 0 °С. Реакционную смесь кипятили до завершения реакции (ТСХ контроль), выливали в 5% раствор NaHCO₃ (100 мл) и экстрагировали дихлорметаном (2 x 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали флэш-хроматографией (элюент петролейный эфир (100 мл) → петролейный эфир /этилацетат 3:1).



Выход 162 мг (85%). Желтый порошок, т. пл. 96-98 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.12 (д, J = 7.1 Гц, 3H), 1.84 (с, 3H), 1.88 (с, 3H), 2.23 (дд, J = 18.8, 2.1 Гц, 1H), 2.38 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 2.90 (дд, J = 18.8, 6.7 Гц, 1H), 3.24-3.37 (м, 1H), 6.45 (с, 1H), 6.52 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.1 (2C), 15.1, 15.2, 20.1, 36.6, 43.5, 124.5, 126.4, 128.6, 132.6, 135.0, 135.6, 135.9, 136.6, 136.8, 171.0, 206.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M + H]⁺ вычислено для C₁₈H₂₀OS₂ 317.1028, найдено 317.1027.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метиленциклопент-2-ен-1-он (36).

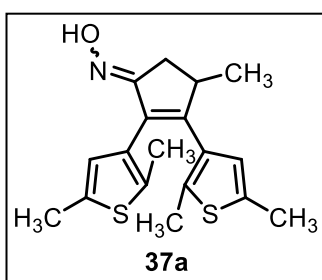
Раствор трифторметансульфо кислоты (30 мкл, 0.33 ммоль) в сухом дихлорметане (2 мл) прибавляли к раствору диарилэтена **25** (100 мг, 0.30 ммоль) в сухом дихлорметане (2 мл) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали дихлорметаном (2 x 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Получали соединение **36** в виде светло-коричневого масла, которое использовали дальше без дополнительной очистки.



Выход 90 мг (95%). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.89 (с, 6H), 2.37 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 3.26 (с, 2H), 5.27-5.43 (м, 2H), 6.43 (с, 1H), 6.52 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.1, 14.3, 15.1, 15.2, 40.2, 112.3, 126.1, 126.3, 128.0, 129.9, 135.7, 136.2 (2C), 136.5, 139.7, 143.4, 160.5, 203.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₈OS₂ 315.0868, найдено 315.0872.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метилциклопент-2-ен-1-он оксим (37a).

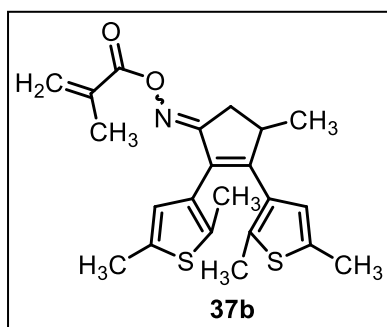
К раствору **35** (170 мг, 0.54 ммоль) в этаноле (5 мл) прибавляли гидроксилamina гидрохлорид (151 мг, 2.15 ммоль) и безводный ацетат натрия (221 мг, 2.69 ммоль) и кипятили 5 ч. Охлажденную реакционную массу выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 10:1).



Выход 178 мг (92%). Желтое твердое вещество, т. пл. 147-149 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.07 (д, J = 6.6 Гц, 3H), 1.85 (с, 3H), 1.87 (с, 3H), 2.38 (с, 6H), 2.39-2.50 (м, 1H), 3.11-3.30 (м, 2H), 6.41 (с, 1H), 6.51 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0 (2C), 15.1, 15.2, 20.4, 33.6, 39.8, 125.2, 126.7, 129.6, 130.8, 132.8, 134.5, 134.8, 135.4, 135.8, 155.9, 167.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₂₁NOS₂ 332.1137, найдено 332.1135.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метилциклопент-2-ен-1-он О-метакроил оксим (37b).

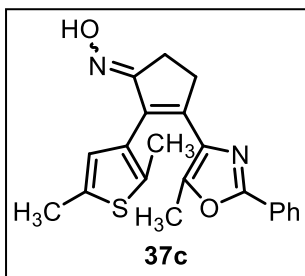
К охлажденному до 0 °С раствору N,N'-дициклогексилкарбодиимида DCC (166 мг, 0.80 ммоль) и 4-диметиламинопиридина (98 мг, 0.80 ммоль) в дихлорметане (2 мл) прибавляли раствор метакриловой кислоты (69 мг, 0.80 ммоль) в дихлорметане (2 мл). Полученную смесь перемешивали 0.5 ч и к ней прибавляли раствор **37a** (133 мг, 0.40 ммоль) в дихлорметане (2 мл). Реакционную смесь перемешивали 3 ч, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали дихлорметаном (3 x 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 20:1).



Выход 115 мг (72%). Светло-красное аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.07 (д, J = 6.3 Гц, 3H), 1.84 (с, 3H), 1.93 (с, 3H), 2.03 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.39 (с, 3H), 2.51 (дд, J = 21.2, 5.2 Гц, 1H), 3.21-3.38 (м, 2H), 5.62 (с, 1H), 6.18 (с, 1H), 6.43 (с, 1H), 6.59 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0, 14.3, 15.1, 15.2, 18.5, 20.2, 35.1, 39.7, 124.9, 125.5, 126.9, 128.8, 130.3, 132.5, 135.2 (2C), 135.6, 135.8, 136.2, 159.9, 164.8, 174.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₂₅NO₂S₂ 400.1399, найдено 400.1388.

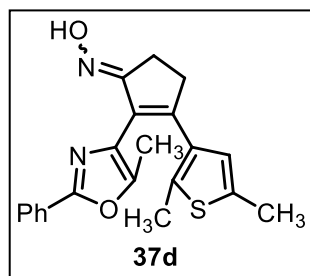
Соединения **37с** и **37d** были синтезированы аналогично **37а**.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-она оксим (37с). Выход 90%. Желтое твердое вещество, т. пл. 95–97 °С. ¹H ЯМР (300



МГц, CDCl₃): δ = 1.83 (с, 3H), 2.06 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 1.85–1.97 (м, 2H), 3.00–3.17 (м, 2H), 6.59 (с, 1H), 7.40–7.53 (м, 3H), 7.93–8.06 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.9, 14.3, 15.3, 24.6, 32.5, 126.2, 127.0, 127.4, 128.8, 130.0, 130.1, 131.7, 133.3, 134.5, 136.2, 145.7, 146.9, 159.8, 168.4. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 364 (25), [M]⁺, 347 (100), [M – OH]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M + H]⁺ вычислено для C₂₁H₂₁N₂O₂S, 365.1318; найдено, 365.1299.

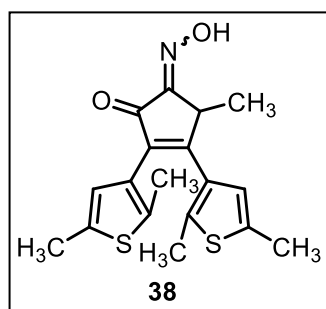
3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)циклопент-2-ен-



1-она оксим (37d). Выход 85%. Желтое твердое вещество, т. пл. 165–166 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.85 (с, 3H), 2.03 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.82–2.99 (м, 4H), 6.52 (с, 1H), 7.34–7.51 (м, 3H), 7.99 (уш с, 1H), 8.05–8.15 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.6, 14.7, 12.2, 25.0, 34.3, 125.6, 126.6, 127.3, 127.7, 128.5, 129.8, 130.0, 133.8, 134.5, 136.5, 146.8, 151.2, 160.1, 166.6. Масс-спектр

(EI, 70 eV): m/z (%) = 364 (15), [M]⁺, 347 (30), [M–OH]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M + H]⁺ вычислено для C₂₁H₂₁N₂O₂S, 365.1318; найдено, 365.1315.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-(гидроксимино)-4-метилциклопент-2-ен-1-он (38). К охлажденному до 5 °С раствору **35** (100 мг, 0.32 ммоль) и свежеприготовленного *n*-бутил нитрита (50 мг, 0.48 ммоль) в диоксане (2 мл) прибавляли соляную кислоту (50 мкл) и перемешивали 2 ч. Реакционную смесь выливали в лед (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 6:1 → 2:1).



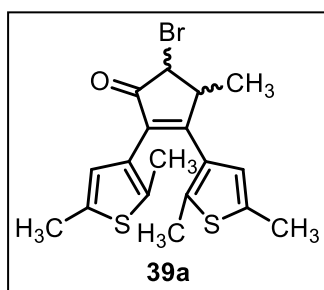
Выход 64 мг (59%). Зеленое твердое вещество, т. пл. 71–73 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.34 (д, J = 7.0 Гц, 3H), 1.88 (с, 3H), 1.90 (с, 3H), 2.39 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 3.96–4.08 (м, 1H), 6.53 (с, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 14.4, 15.1, 15.2, 15.3, 39.6, 124.3, 125.9, 126.3, 128.0, 131.3, 135.6, 136.0, 137.1, 137.3,

138.8, 164.9, 190.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{18}H_{19}NO_2S_2$ 346.0930, найдено 346.0930.

Бромирование диарилэтенов **35** и **41а**.

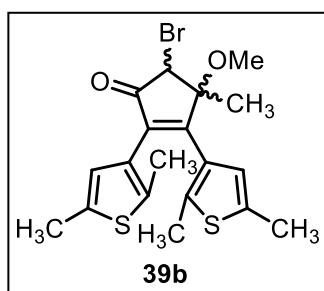
К раствору диарилэтена (0.30 ммоль) в метаноле (7 мл) прибавляли бромид меди(II) $CuBr_2$ (для **35**: 270 мг, 1.2 ммоль; для **41а**: 400 мг, 1.8 ммоль) и кипятили до завершения реакции (ТСХ контроль). Реакционную смесь выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 15:1).

5-Бром-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метилциклопент-2-ен-1-он (**39а**).



Выход 41 мг (35%). Светло-коричневое твердое вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.24 (д, J = 7.2 Гц, 3H), 1.86 (с, 3H), 1.92 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 3.44-3.56 (м, 1H), 4.18 (д, J = 2.7 Гц, 1H), 6.42 (с, 1H), 6.51 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.2, 14.3, 15.1, 15.2, 18.1, 48.4, 50.9, 124.4, 126.2, 127.9, 131.7, 133.6, 135.9 (2C), 137.3, 138.1, 167.3, 199.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{18}H_{19}^{79}BrOS_2$ 395.0133, найдено 395.0115; вычислено для $C_{18}H_{19}^{81}BrOS_2$ 397.0113, найдено 397.0097.

5-Бром-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метокси-4-метилциклопент-2-ен-1-он (**39b**).

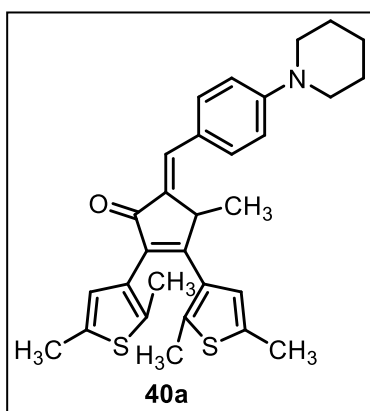


Выход 78 мг (61%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 100-102 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.57 (с, 3H), 1.72 (с, 3H), 1.94 (с, 3H), 2.35 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 3.35 (с, 3H), 4.86 (с, 1H), 6.43 (с, 1H), 6.86 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.3, 14.4, 15.1, 15.2, 23.6, 51.5, 54.0, 83.4, 125.2, 126.2, 127.3, 130.0, 135.4, 136.0, 136.6, 136.8, 138.4, 163.5, 196.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{19}H_{21}^{79}BrO_2S_2$ 425.0239, найдено 425.0249; вычислено для $C_{19}H_{21}^{81}BrO_2S_2$ 427.0219, найдено 427.0230.

Получение соединений 40

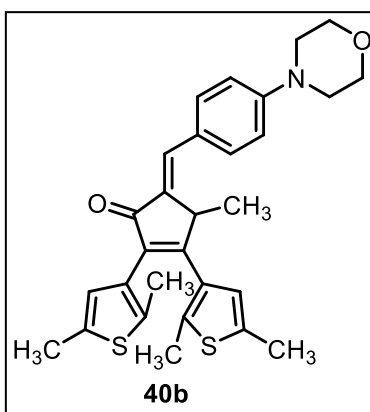
К раствору **35** (100 мг, 0.32 ммоль) и соответствующего альдегида (0.64 ммоль) в этаноле (2 мл) прибавляли 10% раствор гидроксида натрия в воде (1 мл) и кипятили 3 ч. Реакционную смесь выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 14:1).

(*E*)-2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метил-5-(4-(пиперидин-1-ил)бензилиден)циклопент-2-ен-1-он (**40a**)



Выход 68 мг (44%). Желтое твердое вещество, т. пл. 172-174 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.19 (д, J = 6.8 Гц, 3H), 1.57-1.80 (м, 6H), 1.86 (с, 3H), 1.94 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 3.26-3.41 (м, 4H), 4.10-4.25 (м 1H), 6.58 (с, 1H), 6.64 (с, 1H), 6.86-7.07 (м, 2H), 7.46 (с, 1H), 7.54 (д, J = 8.2 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2 (2C), 15.2 (2C), 17.0, 24.2, 25.4 (2C), 40.7 (2C), 49.3, 114.9, 124.7, 126.7 (2C), 129.4, 131.6 (2C), 132.5, 132.6 (3C), 134.9, 135.4, 135.5, 136.6, 136.7, 136.9, 164.5, 194.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{NOS}_2$ 488.2076, найдено 488.2081.

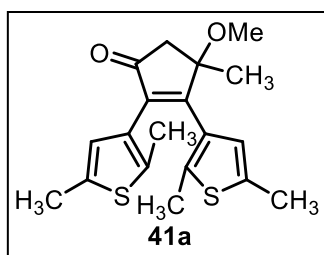
(*E*)-2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метил-5-(4-морфолинобензилиден)циклопент-2-ен-1-он (**40b**)



Выход 87 мг (56%). Желтые кристаллы. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.17 (д, J = 6.9 Гц, 3H), 1.84 (с, 3H), 1.93 (с, 3H), 2.39 (с, 3H), 2.44 (с, 3H), 3.25-3.30 (м, 4H), 3.86-3.93 (м, 4H), 4.18 (кв, J = 6.9 Гц, 1H), 6.56 (с, 1H), 6.63 (с, 1H), 6.96 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 7.46 (с, 1H), 7.56 (д, J = 8.5 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.3 (2C), 15.3 (2C), 17.0, 40.7 (2C), 48.2, 66.7 (2C), 114.8, 124.7, 126.1, 126.8, 129.3, 131.3, 132.5 (4C), 135.1, 135.5, 136.2, 136.7, 136.9, 137.2, 151.4, 164.8, 194.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}_2$ 490.1869, найдено 490.1877.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метокси-4-метилциклопент-2-ен-1-он (41a).

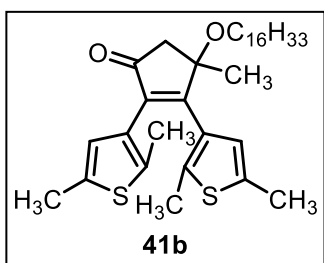
К раствору **26** (100 мг, 0.30 ммоль) в метаноле (2 мл) прибавляли *para*-толуолсульфо кислоты моногидрат (63 мг, 0.33 ммоль). Реакционную смесь кипятили 2 ч, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (2 x 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали флэш-хроматографией перекристаллизацией из этанола.



Выход 103 мг (99%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 123-125 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.41 (с, 3H), 1.69 (с, 3H), 1.88 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.44 (с, 3H), 2.52 (д, J = 18.8 Гц, 1H), 2.88 (д, J = 18.8 Гц, 1H), 3.29 (с, 3H), 6.48 (с, 1H), 6.88 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.4, 14.5, 15.2 (2C), 25.7, 45.4, 50.8, 81.5, 125.0, 126.4, 128.1, 130.7, 135.9, 136.0, 136.6, 137.6, 138.1, 164.1, 204.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ 347.1134, найдено 347.1129.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(гексадецилокси)-4-метилциклопент-2-ен-1-он (41b).

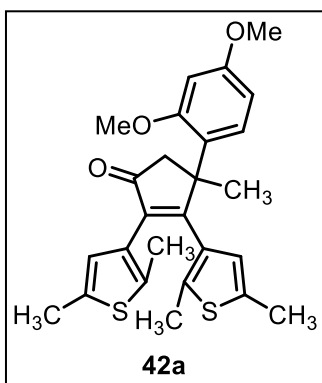
К раствору диарилэтена **25** (100 мг, 0.30 ммоль) в расплавленном цетиловом спирте (2 г) прибавляли *para*-толуолсульфо кислоты моногидрат (63 мг, 0.33 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 80 °С 2 ч, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (2 x 50 мл). Объединенные органические фазы промывали 5% раствором гидрокарбоната натрия (100 мл), водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 15:1).



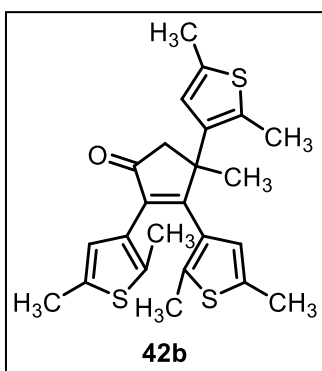
Выход 141 мг (84%). Желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.90 (т, J = 6.4 Гц, 3H), 1.23-1.34 (м, 26H), 1.43 (с, 3H), 1.59-1.65 (м, 2H), 1.69 (с, 3H), 1.88 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 2.53 (д, J = 18.6 Гц, 1H), 2.86 (д, J = 18.6 Гц, 1H), 3.33 (т, J = 6.6 Гц, 3H), 6.49 (с, 1H), 6.91 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.1, 14.4, 14.5, 15.2 (2C), 22.7, 25.9, 26.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7 (7C), 30.2, 31.9, 46.3, 63.3, 81.0, 125.2, 126.4, 128.2, 131.0, 135.8, 136.0, 136.3, 137.5, 137.7, 164.9, 204.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{S}_2$ 557.3481, найдено 557.3478.

Синтез соединений 42. К раствору 1,3-диметоксибензола (207 мг, 1.50 ммоль) или 2,5-диметилтиофена (168 мг, 1.50 ммоль) в трифторуксусной кислоте (3 мл) прибавляли порциями **25** (100 мг, 0.30 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 0.5 ч и упаривали в вакууме. Остаток растворяли в дихлорметане (50 мл), промывали 5% раствором гидрокарбоната натрия (100 мл), водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 5:1 (**42a**) или 40:1 (**42b**)).

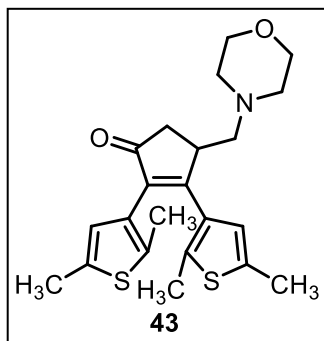
4-(2,4-Диметоксифенил)-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метилциклопент-2-ен-1-он (42a**).** Выход 0.54 г (80%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 162-164 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.53 (с, 3H), 1.72 (с, 3H), 1.83 (с, 3H), 2.20 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.55 (д, J = 18.3 Гц, 1H), 3.10 (д, J = 18.3 Гц, 1H), 3.69 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 5.51 (с, 1H), 6.45-6.55 (м, 3H), 7.19 (д, J = 9.3 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0 (2C), 15.1, 15.2, 27.3, 47.1, 51.5, 54.7, 55.4, 99.0, 103.7, 124.1, 124.3, 126.5, 128.7, 129.1, 132.1, 134.9, 135.1, 135.3, 135.9, 136.0, 158.9, 160.2, 171.0, 207.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₂₆H₂₈O₃S₂ 453.1553, найдено 453.1543.



2,3,4-Трис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-метилциклопент-2-ен-1-он (42b**).** Выход 0.37 г (58%). Светло-коричневое твердое вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.55 (с, 3H), 1.72 (с, 3H), 1.94 (с, 3H), 2.28 (с, 3H), 2.32 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 2.71 (д, J = 19.1 Гц, 1H), 3.08 (д, J = 19.1 Гц, 1H), 5.66 (с, 1H), 6.42 (с, 1H), 6.59 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0, 14.5, 14.6, 15.1, 15.2 (2C), 28.3, 47.1, 52.4, 124.2, 126.5, 127.1, 128.2, 131.6, 131.8, 134.4, 135.4, 135.6, 135.9 (2C), 136.8, 138.8, 171.5, 206.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₂₄H₂₆O₃S₃ 427.1219, найдено 427.1227.



2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(морфолинометил)циклопент-2-ен-1-он (43). Свежеприготовленное соединение **36** (100 мг, 0.32 ммоль) растворяли в морфолине (2 мл) и перемешивали при комнатной температуре 3 дня. Реакционную смесь выливали в воду (100 мл) и экстрагировали дихлорметаном (2 x 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир /этилацетат 2:1 → 1:1).



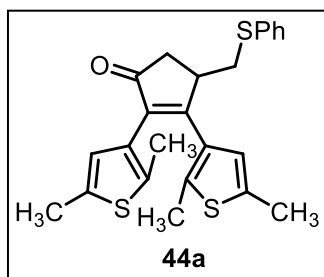
Выход 83 мг (65%). Светло-коричневое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.82 (с, 3H), 1.88 (с, 3H), 2.24-2.30 (м, 1H), 2.37 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 2.43-2.48 (м, 2H), 2.53-2.65 (м, 4H), 2.82 (дд, J = 18.9, 6.6 Гц, 1H), 3.50-3.56 (м, 1H), 3.70-3.78 (м, 4H), 6.42 (с, 1H), 6.55 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.1, 14.2, 15.2 (2C), 39.8, 40.9, 53.7 (2C), 62.7, 66.5 (2C), 124.3, 126.3, 128.4, 132.3, 135.2, 135.8, 136.7, 137.1, 137.2, 167.1, 206.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}_2$ 402.1556, найдено 402.1552.

Соединения 44a и 44b.

Метод А. К раствору свежеприготовленного соединения **36** (100 мг, 0.32 ммоль) в сухом дихлорметане (4 мл) прибавляли триэтиламин (90 мкл, 0.64 ммоль) и тиофенол (50 мкл, 0.48 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре до завершения реакции (ТСХ контроль). Реакционную смесь выливали в воду (100 мл) и экстрагировали дихлорметаном (2 x 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали флэш-хроматографией (элюент: петролейный эфир /этилацетат 4:1 → 1:1).

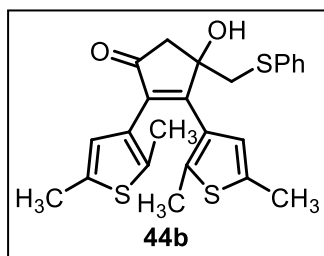
Метод В. Реакцию проводили аналогично методу А в инертных условиях (аргон).

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-((фенилтио)метил)циклопент-2-ен-1-он



(44a). Выход 36 мг (27%, метод А), 99 мг (73%, метод В). Серое твердое вещество, т. пл. 125-127 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.79 (с, 3H), 1.88 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 2.58 (дд, J = 18.9, 2.1 Гц, 1H), 2.74 (дд, J = 12.8, 9.0 Гц, 1H), 2.84 (дд, J = 18.9, 6.8 Гц, 1H), 3.24 (дд, J = 12.8, 2.9 Гц, 1H), 3.46-3.57 (м, 1H), 6.44 (с, 1H), 6.45 (с, 1H), 7.17-7.37 (м, 5H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2 (2C), 15.2 (2C), 38.7, 40.5, 41.7, 124.2, 126.3, 126.6, 128.4, 129.0 (2C), 130.3 (2C), 131.8, 135.3, 135.8 (2C), 137.3, 137.5 (2C), 166.7, 205.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₂₄H₂₄O₃S₃ 425.1062, найдено 425.1051.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-гидрокси-4-((фенилтио)метил)циклопент-2-ен-1-он (44b)

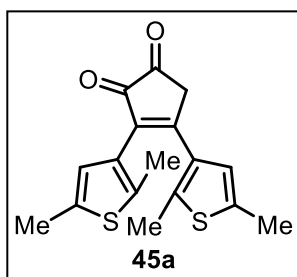


2-ен-1-он (44b). Выход 68 мг (49%, метод А). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 149-151 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.75 (с, 3H), 1.92 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 2.63 (д, J = 18.4 Гц, 1H), 2.84 (д, J = 18.4 Гц, 1H), 3.21 (д, J = 12.9 Гц, 1H), 3.32 (д, J = 12.9 Гц, 1H), 6.46 (с, 1H), 7.01 (с, 1H), 7.19-7.40 (м, 5H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 14.4, 15.2 (2C), 44.2, 48.9, 79.0, 125.2, 126.2, 127.0, 127.6, 129.2 (2C), 129.7, 130.3 (2C), 135.5, 135.8, 136.3, 126.8, 138.1, 138.3, 164.4, 203.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₂₄H₂₄O₂S₃ 441.1011, найдено 441.0994.

Пиначолиновая перегруппировка циклопент-3-ен-1,2-диолов

3,4-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-3-ен-1,2-дион (45a).

Кетоксим **49a** был получен согласно описанной методике из диарилэтена **5e** [133]. К охлажденному до 10 °С раствору **49a** (1.0 г, 3.0 ммоль) и формальдегида (10 мл) в диоксане (15 мл) прибавляли по каплям соляную кислоту (5 мл). Полученный раствор перемешивали 30 мин, выливали воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 50 мл). Объединенные органические фазы промывали 5% раствором гидрокарбоната натрия (100 мл), водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.

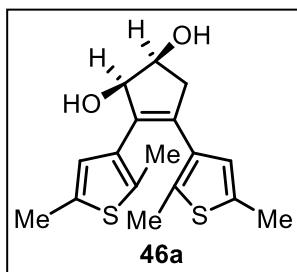


¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.95 (с, 3H, CH₃), 2.01 (с, 3H, CH₃), 2.39 (с, 6H, CH₃), 3.41 (с, 2H, CH₂), 6.49 (с, 1H), 6.55 (с, 1H). Масс-спектр (EI), *m/z* (%): 316 (100, [M]⁺), 301 (54, [M-CH₃]⁺).

Цис- и транс-3,4-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-3-ен-1,2-диолы (46a,b).

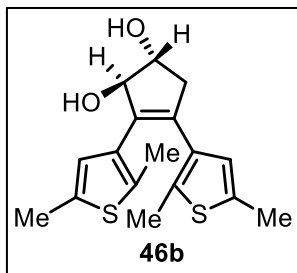
К охлажденному до 10 °С раствору **45** (0.95 г, 3.0 ммоль) в сухом метаноле (30 мл) по частям прибавляли борогидрид натрия (1.10 г, 30 ммоль). Реакционную массу перемешивали 2 ч, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 1:1).

Цис-3,4-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-3-ен-1,2-диол (46a). Выход 0.18



г (19% из **5e**). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 41-43°C. R_f = 0.55 (этилацетат). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.87 (с, 6H), 2.36 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.83-2.89 (м, 2H), 4.43 (дд, *J* = 5.2, 10.1 Гц, 1H), 4.86 (д, *J* = 5.2 Гц, 1H), 6.44 (с, 1H), 6.54 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0, 14.1, 15.1, 15.2, 43.8, 70.1, 79.0, 125.6, 125.7, 132.4, 133.6 (2C), 134.0, 134.3, 135.0, 135.5, 135.8. Масс-спектр (EI), *m/z* (%): 320 (100, [M]⁺), 302 (21, [M-H₂O]⁺), 287 (49, [M-CH₃-H₂O]⁺), 245 (36, [M-CH₂CH(OH)CH(OH)-H]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+Na]⁺ вычислено для C₁₇H₂₀O₂S₂ 343.0797, найдено 343.0782.

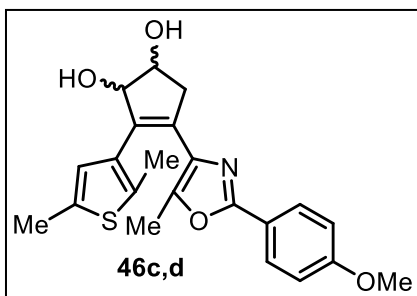
Транс-3,4-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-3-ен-1,2-диол (46b). Выход



0.46 г (48% из **5e**). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 52-54°C. $R_f = 0.43$ (этилацетат). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.86$ (с, 3H), 1.87 (с, 3H), 2.35 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.58 (дд, $J = 5.7, 16.2$ Гц, 1H), 3.12 (дд, $J = 7.2, 16.2$ Гц, 1H), 4.39 (дд, $J = 11.7, 5.7$, 1H), 4.89 (д, $J = 4.0$ Гц, 1H), 6.41 (с, 1H), 6.50 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.9, 14.1, 15.1$ (2C), 42.8, 78.7, 86.1, 125.5, 125.7, 132.1, 133.5, 133.9 (2C), 134.0, 134.4, 135.5, 135.9. Масс-спектр (EI), m/z (%): 320 (100, $[\text{M}]^+$), 302 (67, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$), 287 (32, $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}]^+$), 273 (31, $[\text{M}-\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})]^+$), 245 (75, $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})-\text{H}]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$ 343.0797, найдено 343.0788.

Диолы **46c,d** получали аналогично диолам **46a,b** из ДАЭ **8c**.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-(2-(4-метоксифенил)-5-Метилноксазол-4-



ил)циклопент-3-ен-1,2-диол (46c,d). Выход 72%. Выделен в виде *цис*- и *транс*- изомеров в соотношении 1:4 в виде желтого твердого вещества. *Цис*-изомер: ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.79$ (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 3.04 (д, $J = 4.3$ Гц), 3.86 (с, 3H), 4.39-4.53 (м, 1H), 4.86-4.98 (м, 1H), 6.61 (с, 1H), 6.95 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.91 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H). *Транс*-изомер: ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.79$ (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.67 (дд, $J = 5.5, 16.4$ Гц), 3.43 (дд, $J = 7.1, 16.4$ Гц, 1H), 3.86 (с, 3H), 4.39-4.53 (м, 1H), 4.86-4.98 (м, 1H), 6.57 (с, 1H), 6.95 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.91 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$ 398.1421, найдено 398.1407.

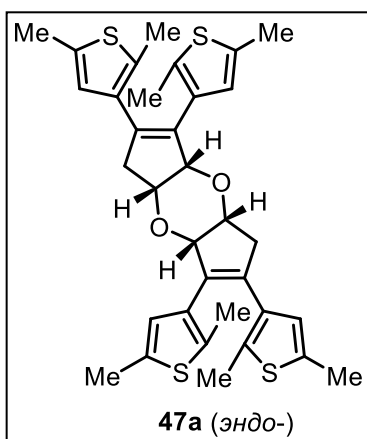
Кислотно-катализируемые реакции соединений 46a,b и 47a,b.

Метод А (при комнатной температуре). К раствору **46a** или **46b** (0.30 г, 1.0 ммоль) в сухом бензоле (10 мл) прибавляли *para*-толуолсульфокислоты моногидрат (17 мг, 0.1 ммоль) и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 20 мл). Объединенные органические фазы промывали 5% раствором гидрокарбоната натрия (100 мл), водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 30:1 → 20:1).

Метод В (при кипячении). К раствору **46a** или **46b** (0.30 г, 1.0 ммоль) в сухом бензоле (10 мл) прибавляли *para*-толуолсульфокислоты моногидрат (17 мг, 0.1 ммоль) и кипятили 2 ч. Реакционную смесь выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 20 мл). Объединенные органические фазы промывали 5% раствором гидрокарбоната натрия (100 мл), водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 6:1).

Метод С. К раствору **47a** или **47b** (0.10 г, 0.2 ммоль) в сухом бензоле (5 мл) прибавляли *para*-толуолсульфокислоты моногидрат (4 мг, 0.02 ммоль) и кипятили 8 ч. Реакционную смесь выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 20 мл). Объединенные органические фазы промывали 5% раствором гидрокарбоната натрия (100 мл), водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 6:1).

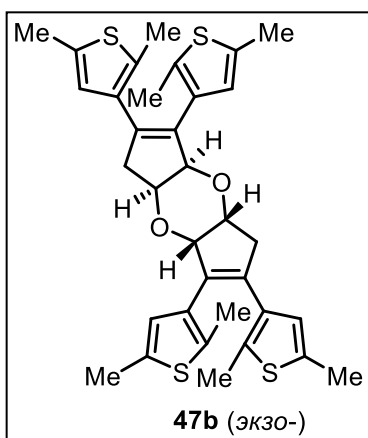
Эндо-2,3,6,7-тетракис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3а,4а,7а,8а-тетрагидро-1H,5H-



дициклопента[*b,e*][1,4]диоксин (**47a**). Выход 0.15 г (49%, метод А). Белое твердое вещество, т. пл. 140-141 °С. $R_f = 0.79$ (петролейный эфир / этилацетат 8:1). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.88$ (с, 6H), 1.91 (с, 6H), 2.35 (с, 6H), 2.40 (с, 6H), 3.04 (д, $J = 5.6$ Гц, 4H), 4.24-4.37 (м, 2H), 4.52 (д, $J = 5.6$ Гц, 2H), 6.43 (с, 2H), 6.66 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.9$ (2C), 14.1 (2C), 14.9 (2C), 15.1 (2C), 43.2 (2C), 73.0 (2C), 82.1 (2C), 125.7 (2C), 126.1 (2C), 131.2 (2C), 133.1 (2C), 133.6 (2C), 133.7 (2C), 133.8 (2C), 134.9 (2C), 135.1 (2C), 137.0 (2C). Масс-спектр (EI), m/z (%):

604 (60, [M]⁺), 302 (100), 286 (92), 271 (36). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₃₄H₃₆O₂S₄ 605.1671, найдено 605.1647.

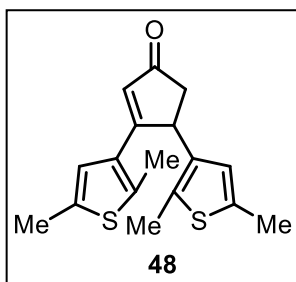
Экзо-2,3,6,7-тетракис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3а,4а,7а,8а-тетрагидро-1H,5H-



дициклопента[*b,e*][1,4]диоксин (47b). Выход 0.11 г (35%, метод А). Белое твердое вещество, т. пл. 205-207 °С. R_f = 0.52 (петролейный эфир / этилацетат 8:1). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.88 (с, 12H), 2.38 (с, 6H), 2.41 (с, 6H), 2.94 (дд, *J* = 7.5, 17.7 Гц), 3.00-3.12 (м, 2H), 4.52 (тд, *J* = 3.3, 7.0 Гц, 2H), 5.00 (д, *J* = 7.0 Гц, 2H), 6.47 (с, 2H), 6.63 (с, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0 (2C), 14.0 (2C), 15.0 (2C), 15.1 (2C), 42.3 (2C), 68.7 (2C), 77.8 (2C), 125.4 (2C), 125.5 (2C), 132.0

(2C), 132.8 (2C), 133.5 (4C), 133.8 (2C), 135.3 (2C), 135.4 (2C), 136.4 (2C). Масс-спектр (EI), m/z (%): 604 (100, [M]⁺), 302 (91), 286 (62). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+Na]⁺ вычислено для C₃₄H₃₆O₂S₄ 627.1490, найдено 627.1499.

3,4-Bis(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (48). Выход 0.14 г (46%,

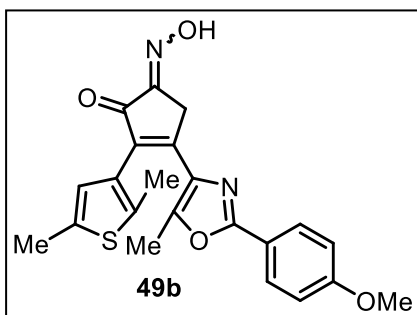


метод В), 0.05 г (89%, метод С). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 188-190 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.25-2.30 (м, 1H), 2.29 (с, 3H), 2.32 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.49 (с, 3H), 2.94 (дд, *J* = 7.2, 18.7 Гц, 1H), 4.42 (д, *J* = 7.2 Гц, 1H), 6.17 (с, 1H), 6.37 (с, 1H), 6.47 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.7, 14.9, 15.0, 15.7, 42.0, 43.9, 123.7, 125.2, 128.6, 130.5, 131.7, 135.6, 136.2, 137.1, 140.3,

171.0, 208.4. Масс-спектр (EI), m/z (%): 302 (100, [M]⁺), 287 (31, [M-CH₃]⁺), 259 (43, [M-CH₂C(O)-H]⁺), 190 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₇H₁₈OS₂ 303.0872, найдено 303.0871.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-5-(гидроксимино)-3-(2-(4-метоксифенил)-5-метил оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (49b).

К охлажденному до 5 °С раствору **8с** (1.14 г, 3.0 ммоль) и свежеприготовленного *n*-бутил нитрита (0.37 г, 3.6 ммоль) в диоксане (15 мл) прибавляли соляную кислоту (0.36 мл) и перемешивали 2 ч. Реакционную смесь выливали в лед (150 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 4:1).

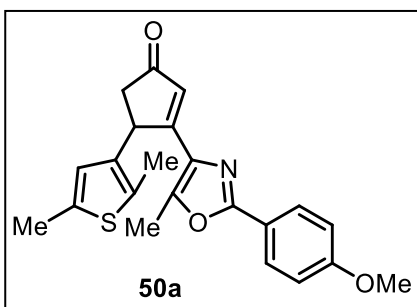


Выход 1.08 г (88%). Зеленое твердое вещество, т. пл. 152-154 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.89 (с, 3H), 2.12 (с, 3H), 2.41 (с, 3H), 3.87 (с, 5H), 6.59 (с, 1H), 6.98 (д, J = 7.1 Гц, 2H), 7.95 (д, J = 7.1 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.3, 14.3, 15.0, 31.0, 55.3, 114.1 (2C), 119.2, 126.5, 127.9 (2C), 128.1, 132.0, 135.8, 136.3, 136.8, 150.2, 152.8, 153.6, 160.5, 161.5, 190.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ 409.1217, найдено 409.1209.

Циклопентеноны 50а и 50b.

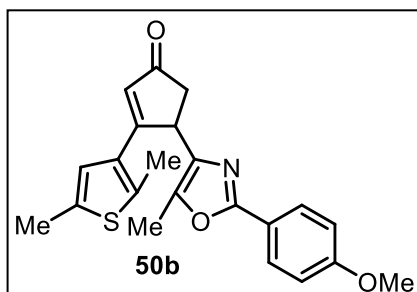
Циклопентеноны **50а** и **50b** были получены из кетоксима **49** через диолы **46с,d** аналогично методу получения циклопентенона **48**.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-(2-(4-метоксифенил)-5-метилоксазол-4-ил)



циклопент-2-ен-1-он (50а). Желтое твердое вещество, Выход 70%. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.19 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 2.51 (с, 3H), 2.58 (дд, J = 2.4, 18.6 Гц, 1H), 3.00 (дд, J = 7.4, 18.6 Гц, 1H), 3.85 (с, 3H), 4.48-4.51 (м, 1H), 6.40 (д, J = 1.5 Гц, 1H), 6.93 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 6.65 (с, 1H), 7.88 (д, J = 8.9 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.4, 15.0, 15.7, 40.9, 42.9, 55.4, 114.1, 120.1, 125.3, 127.7, 129.4, 131.6, 135.6, 135.9, 140.3, 142.9, 159.6, 161.1, 169.4, 208.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$ 380.1315, найдено 380.1315.

4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-(2-(4-метоксифенил)-5-метилоксазол-4-ил)



циклопент-2-ен-1-он (50b). Желтое твердое вещество, Выход 19%. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.28 (с, 3H), 2.31-2.36 (м, 1H), 2.37 (с, 3H), 2.50 (с, 3H), 2.98 (дд, J = 18.6, 7.4 Гц, 1H), 3.87 (с, 3H), 4.60 (д, J = 7.2 Гц, 1H), 6.21 (с, 1H), 6.61 (с, 1H), 6.96 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.91 (д, J = 8.8 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.2, 13.2, 15.2, 40.1, 44.2, 55.4, 114.2, 119.7, 123.7, 127.9, 128.1, 131.5, 132.0, 136.1, 136.8, 149.7, 160.8, 161.5, 168.6, 208.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$ 380.1315, найдено 380.1306.

V.5 Эксперимент к разделу III.3 (синтез ДАЭ)

Синтез диарилэтенон 55 и 79 осуществлялся по модифицированной методике [61]. Через суспензию арилуксусной кислоты **1** (3 ммоль) и карбоната калия (0.62 г, 4.5 ммоль) в ДМФА (10 мл) пропускали аргон в течение 20 мин и затем прибавляли 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-он **3** (3 ммоль) при перемешивании. Полученную суспензию нагревали при 80 °С в течение 2 ч. Охлажденную реакционную массу выливали в воду (200 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (2 × 100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток растирали с холодным этанолом (5 мл), полученный осадок отфильтровывали и сушили на воздухе.

Диарилэтен 57 был синтезирован конденсацией (5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)уксусной кислоты и бензальдегида с последующей этерификацией по описанной методике [310].

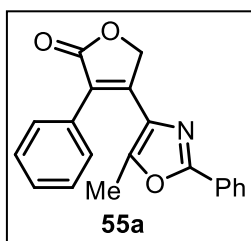
Синтез диарилэтенон 61, 63-69, 85, 87 осуществляли по модифицированной методике получения соединений **55**. К раствору арилуксусной кислоты **1** (4.3 ммоль) в ДМФА (7 мл) прибавляли карбонат калия (0.89 г, 6.4 ммоль), перемешивали 15 мин при комнатной температуре и прибавляли 2-бром-1-(гетеро)арилэтан-1-он **3** (4.7 ммоль). Через полученную суспензию пропускали аргон в течение 30 мин и нагревали при 80 °С до завершения реакции (ТСХ контроль). Охлажденную реакционную массу выливали в воду (150 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (2 × 100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир – этилацетат 3:1 → 1:1).

Масштабированный синтез диарилэтена 61I. 2-(Индол-3-ил)уксусную кислоту **1a** (2.00 г, 11.4 ммоль) растворяли в ДМФА (25 мл) и прибавляли карбонат калия (2.37 г, 17.1 ммоль). Через 15 минут перемешивания к реакционной смеси добавляли 2-бром-1-(2-(4-метоксифенил)-5-метилоксазол-4-ил)этанон **2a** (3.53 г, 11.4 ммоль). Через реакционную смесь пропускали аргон в течение 30 мин. Реакционную смесь нагревали 4 ч при 80 °С., выливали в воду (300 мл), экстрагировали этилацетатом (5 × 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (2 × 200 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из ацетона, получая 2.51 г (57%) **61I** в виде светло-

желтого твердого вещества. Дополнительные количества **61I** (0.35 г, 8%) получали флэш-хроматографией фильтрата (элюент: петролейный эфир – этилацетат 4:1).

Синтез диарилэтена 66d. Из-за экстремально низкой растворимости продуктов фотореакции, ДАЭ **66c** был проалкилирован с получением соединения **66d**. Диарилэтен **66c** (500 мг, 1.6 ммоль) растворяли в ДМФА (10 мл), охлаждали льдом и прибавляли порциями гидрид натрия NaH (45 мг, 1.9 ммоль), додецил бромид (438 мг, 1.8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 ч, выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 × 30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 4:1).

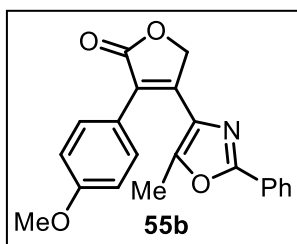
4-(5-Метил-2-фенил-оксазол-4-ил)-3-фенилфуран-2(5H)-он (55a). Выход 0.53 г



(56%). Желтые кристаллы, т. пл. 197–200 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.79 (с, 3H), 5.24 (с, 2H), 7.33–7.67 (м, 8H), 7.91–8.11 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.0, 70.8, 125.3, 126.2, 126.4, 126.7, 128.6, 128.8, 128.9, 129.1, 129.3, 130.7, 148.9, 149.3, 160.9, 173.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₀H₁₆NO₃ 318.1125, найдено 318.1121. Масс-спектр (EI) *m/z* (%) = 317 (100) [M]⁺.

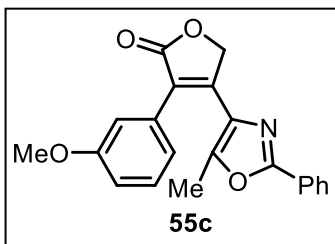
3-(4-Метоксифенил)-4-(5-метил-2-фенил-оксазол-4-ил)-фуран-2(5H)-он (55b).



Выход 0.58 г (56%). Желтое твердое вещество, т. пл. 130–133 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.89 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 5.22 (с, 2H), 6.96 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.50–7.52 (м, 5H), 8.01 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ 12.2, 55.3, 70.8, 114.1 (2C), 122.9, 124.9, 126.2 (2C), 126.7, 128.9 (2C), 129.0, 130.4 (2C), 130.7, 147.9, 148.6, 159.9,

160.9, 173.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₁₈NO₄ 348.1230, найдено 348.1227. Масс-спектр (EI) *m/z* 347 (18) [M]⁺, 187 (25), 43 (100).

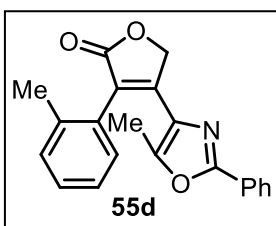
3-(3-Метоксифенил)-4-(5-метил-2-фенил-оксазол-4-ил)-фуран-2(5H)-он (55c).



Выход 0.60 г (58%). Желтое твердое вещество, т. пл. 139–141 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.85 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 5.25 (с, 2H), 6.94 (д, J = 7.6 Гц, 1H), 7.11 (м, 2H), 7.34 (т, J = 8.0 Гц, 1H), 7.49 (м, 3H), 8.01 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.1, 55.4, 70.8, 114.6, 114.6, 121.5, 125.1, 126.3 (2C), 126.7, 128.8, 128.9

(2C), 129.7, 130.8, 132.0, 149.1, 149.5, 159.8, 160.9, 173.2; Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_4$ 348.1230, найдено 348.1221. Масс-спектр (EI) m/z 347 (100) $[\text{M}]^+$, 105 (60), 43 (25).

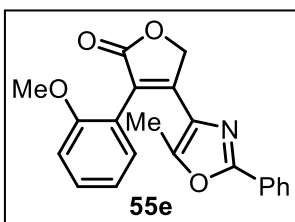
3-(2-Метилфенил)-4-(5-метил-2-фенил-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (55d).



Выход 0.63 г (63%). Желтое твердое вещество, т. пл. 182–184 °С. ИК (KBr) cm^{-1} 3424, 2930, 1754. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.67 (с, 3H), 2.26 (с, 3H), 5.32–5.35 (м, 2H), 7.23–7.25 (м, 2H), 7.31–7.33 (м, 2H), 7.47–7.49 (м, 3H), 7.97–8.00 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.3, 19.9, 71.1, 125.6, 126.0, 126.2 (2C), 126.6, 128.9 (2C), 129.0, 129.1, 130.3,

130.5, 130.7, 131.0, 137.5, 149.9, 150.9, 160.5, 173.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_3$ 332.1281, найдено 332.1273. Масс-спектр (EI) m/z 331 (18) $[\text{M}]^+$, 105 (100), 43 (25).

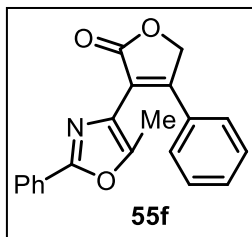
3-(2-Метоксифенил)-4-(5-метил-2-фенил-оксазол-4-ил)-фуран-2(5H)-он (55e).



Выход 0.47 г (45%). Желтое твердое вещество, т. пл. 177–179 °С. ИК (KBr) cm^{-1} 3433, 2940, 1744. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.79 (с, 3H), 3.77 (с, 3H), 5.31 (с, 2H), 6.98–7.05 (м, 2H), 7.30–7.32 (м, 1H), 7.37–7.43 (м, 1H), 7.47–7.49 (м, 3H), 7.98–8.00 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.6, 55.7, 71.0, 111.3, 120.3, 120.7, 123.0, 126.2 (2C), 126.8, 128.9

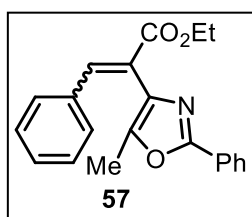
(2C), 129.5, 130.5, 130.6, 131.2, 149.4, 150.6, 157.8, 160.3, 173.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_4$ 348.1230, найдено 348.1222. Масс-спектр (EI) m/z 347 (25) $[\text{M}]^+$, 316 (100), 43 (100).

3-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-4-фенилфуран-2(5H)-он (55f). Выход 0.29 г



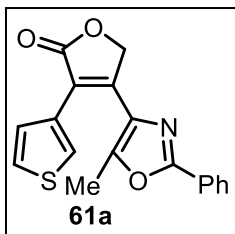
(31%). Желтое твердое вещество, т. пл. 142–144 °С. ИК (KBr) cm^{-1} 3446, 3060, 2954, 2921, 2854, 1738, 1460, 1063, 682. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.39 (с, 3H), 5.30 (с, 2H), 7.41 (с, 1H), 7.44–7.46 (м, 5H), 7.56–7.59 (м, 2H), 7.99–8.02 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.6, 29.7, 71.0, 118.2, 126.2 (2C), 127.3, 127.9 (2C), 128.7 (2C), 128.9 (2C), 130.2, 130.3, 131.2, 148.6, 158.7, 160.4, 172.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_3$ 318.1125, найдено 318.1114; Масс-спектр (EI) m/z 317 (100) $[\text{M}]$, 272 (33), 105 (67), 77 (33), 43 (46).

Этил 2-(5-Метил-2-фенил-оксазол-4-ил)-3-фенилпроп-2-еноат (57). Выход 45%,



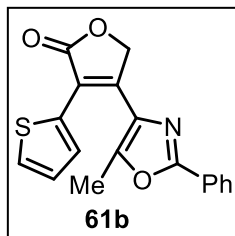
желтое масло. ИК (KBr), cm^{-1} : 2982, 1713, 1251, 1035, 694. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.33 (т, J = 7.1 Гц, 3H), 2.01 (с, 3H), 4.31 (кв, J = 7.1 Гц, 2H), 7.21–7.33 (м, 5H), 7.40–7.49 (м, 3H), 7.99 (с, 1H), 8.01–8.10 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.6, 14.3, 61.3, 123.3, 126.2, 127.7, 128.4, 128.6, 129.4, 130.0, 131.0, 134.6, 143.9, 146.2, 160.1, 166.9. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 333 (70) $[\text{M}]^+$, 287 (40) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$, 259 (55). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_3$: 334.1438; найдено: 334.1434.

4-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(тиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он (61a). Выход



0.82 г (59%). Желтое твердое вещество, т. пл. 161–163 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.05 (с, 3H), 5.20 (с, 2H), 7.30–7.39 (м, 2H), 7.45–7.55 (м, 3H), 7.87–7.92 (м, 1H), 7.99–8.06 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.1, 70.8, 121.0, 125.5, 126.3 (2C), 126.6 (2C), 127.4, 128.9 (2C), 129.1, 130.3, 130.8, 147.2, 148.8, 161.1, 173.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{S}$ 324.0689; найдено 324.0701.

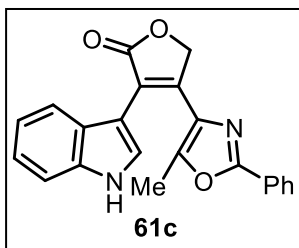
4-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(тиофен-2-ил)фуран-2(5H)-он (61b). Выход



1.01 г (73%). Желтое твердое вещество, т. пл. 140–143 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.16 (с, 3H), 5.20 (с, 2H), 7.07–7.16 (м, 1H), 7.43 (д, J = 4.8 Гц, 1H), 7.46–7.54 (м, 3H), 7.57–7.63 (м, 1H), 8.00–8.08 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.4, 71.1, 120.2, 126.3 (2C), 126.7, 127.0, 127.7, 128.9 (3C), 129.0, 130.8, 130.9, 146.5, 148.8, 161.2, 172.3. Масс-

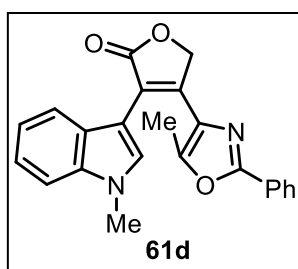
спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{S}$ 324.0689; найдено 324.0687.

3-(1*H*-Индол-3-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)фуран-2(5*H*)-он (61c).



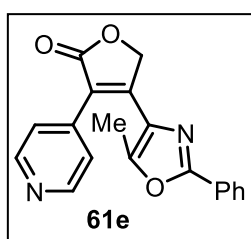
Выход 0.98 г (64%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 197-199 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 1.65 (с, 3H), 5.34 (с, 2H), 6.89 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 6.98 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.11 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.48 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.51-7.57 (м, 3H), 7.75-7.78 (с, 1H), 7.88-7.95 (м, 2H), 11.60 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 11.7, 71.0, 105.3, 112.5, 119.7, 119.8, 119.9, 122.0, 125.6, 126.3 (2C), 126.6, 127.8, 129.6 (2C), 130.0, 131.3, 136.2, 145.2, 149.6, 160.1, 173.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₁₇N₂O₃ 357.1234; найдено 357.1230.

3-(1-Метил-1*H*-индол-3-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)фуран-2(5*H*)-он (61d).



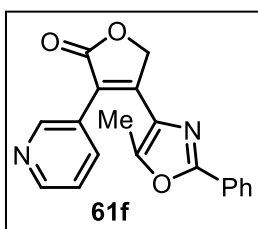
Выход 0.56 г (35%). Желтое твердое вещество, т. пл. 181-182 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.61 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 5.32 (с, 2H), 6.98 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.06 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.24 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.38 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 7.46-7.54 (м, 3H), 7.73 (с, 1H), 8.00-8.09 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.7, 33.2, 71.3, 105.0, 109.7, 119.6, 120.1, 120.2, 122.1, 125.8, 126.3 (2C), 126.9, 128.9 (2C), 130.0, 130.6, 131.0, 136.6, 144.1, 149.3, 160.8, 174.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₃H₁₉N₂O₃ 371.1390; найдено 371.1386.

4-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(пиридин-4-ил)фуран-2(5*H*)-он (61e).



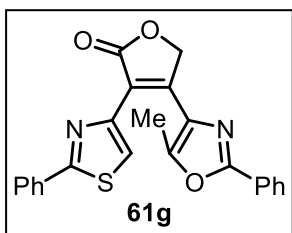
Выход 0.47 г (34%). Желтое твердое вещество, т. пл. 231-234 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.01 (с, 3H), 5.30 (с, 2H), 7.45-7.53 (м, 3H), 7.54-7.63 (м, 2H), 7.94-8.01 (м, 2H), 8.60-8.90 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.7, 70.8, 126.2 (2C), 126.3, 128.5, 129.0 (2C), 131.1, 131.3, 139.5 (2C), 149.1, 149.5, 151.8, 168.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₅N₂O₃ 319.1077; найдено 319.1091.

4-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(пиридин-3-ил)фуран-2(5*H*)-он (61f).



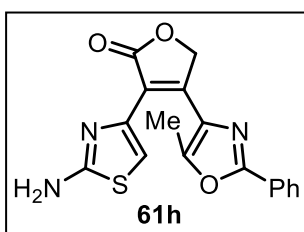
Выход 0.75 г (55%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 153-156 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.00 (с, 3H), 5.27 (с, 2H), 7.40 (дд, *J* = 7.8, 5.0 Гц, 1H), 7.43-7.50 (м, 3H), 7.89-8.00 (м, 3H), 8.63 (д, *J* = 4.1 Гц, 1H), 8.77 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.4, 70.8, 122.1, 123.3, 126.3 (2C), 126.4, 127.0, 128.7, 128.9 (2C), 130.9, 136.7, 148.9, 149.5, 150.1, 150.3, 161.1, 172.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₅N₂O₃ 319.1077; найдено 319.1070.

4-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(2-фенилтиазол-4-ил)фуран-2(5H)-он



(61g). Выход 0.93 г (54%). Светло-желтые кристаллы, т. пл. 181-183 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.17 (с, 3H), 5.29 (с, 2H), 7.40-7.45 (м, 3H), 7.48-7.54 (м, 3H), 7.84-7.90 (м, 2H), 8.05-8.10 (м, 2H), 8.27 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.9, 71.3, 118.9, 120.7, 126.3 (2C), 126.4 (2C), 126.9, 128.8 (2C), 129.0 (2C), 129.3, 130.3, 130.6, 133.2, 146.2, 148.9, 150.6, 160.5, 167.2, 172.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ 401.0954; найдено 401.0943. Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: С, 68.98; Н, 4.03; N, 7.00. найдено: С, 67.89; Н, 3.82; N, 7.08.

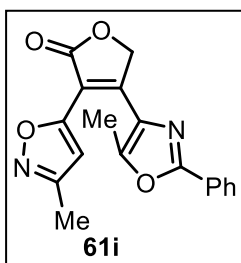
3-(2-Аминотиазол-4-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он



(61h). Выход 0.34 г (23%). Желтое твердое вещество, т. пл. 201-202 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.18 (с, 3H), 5.19 (с, 2H), 5.41 (уш с, 2H), 7.33 (с, 1H), 7.43-7.55 (м, 3H), 7.93-8.08 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.7, 71.0, 111.3, 119.0, 126.2 (2C), 126.8, 128.8 (2C), 129.0, 130.6, 140.7, 147.9, 150.5, 160.5, 167.2, 172.7. Масс-

спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ 340.0750; найдено 340.0745.

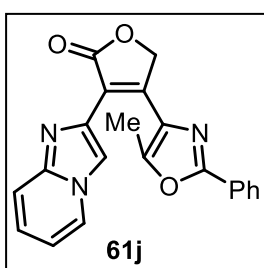
4-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(3-метилизоксазол-5-ил)фуран-2(5H)-он



(61i). Выход 0.54 г (39%). Желтое твердое вещество, т. пл. 182-184 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.36 (с, 3H), 2.39 (с, 3H), 5.39 (с, 2H), 6.91 (с, 1H), 7.43-7.61 (м, 3H), 7.97-8.13 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.4, 12.6, 71.7, 106.2, 112.8, 126.4 (2C), 126.5, 128.4, 128.9 (2C), 130.8, 151.5, 151.8, 160.3, 160.5, 161.0, 170.7. Масс-спектр

высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4$ 323.1026; найдено 323.1026.

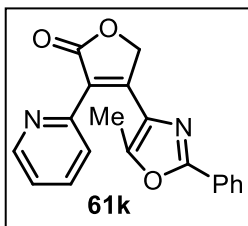
3-(Имидазо[1,2-а]пиридин-2-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (61j)



2(5H)-он (61j). Выход 0.32 г (21%). Белое твердое вещество, т. пл. 208-209 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.24 (с, 3H), 5.30 (с, 2H), 6.81 (т, J = 6.6 Гц, 1H), 7.13-7.24 (м, 1H), 7.40-7.51 (м, 3H), 7.56 (д, J = 9.1 Гц, 1H), 8.00-8.07 (м, 2H), 8.17 (д, J = 6.6 Гц, 1H), 8.41 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.5, 71.8, 112.7, 114.0, 117.5, 118.3, 125.1,

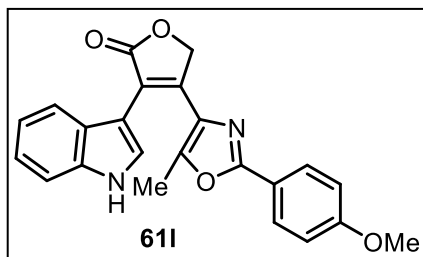
126.0, 126.3 (2C), 127.1, 128.8 (2C), 129.2, 130.4, 136.0, 144.9, 148.5, 150.7, 160.5, 173.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3$ 358.1186; найдено 358.1175.

4-(5-Метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(пиридин-2-ил)фуран-2(5H)-он (61k).



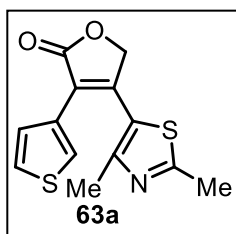
Выход 0.83 г (61%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 155-156 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.88 (с, 3H), 5.29 (с, 2H), 7.24-7.34 (м, 1H), 7.41-7.49 (м, 3H), 7.77-7.84 (м, 2H), 7.91-8.00 (м, 2H), 8.69 (д, J = 4.4 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.3, 71.0, 123.3, 123.9, 125.1, 126.3 (2C), 126.7, 128.8 (2C), 128.9, 130.6, 136.7, 149.8, 150.0, 150.5, 152.1, 160.6, 172.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3$ 319.1077; найдено 319.1068.

3-(1H-Индол-3-ил)-4-(2-(4-метоксифенил)-5-метилоксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (61l).



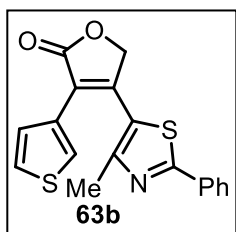
Т. пл. 249-252 °С (с разл.). ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6): δ = 1.62 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 5.32 (с, 2H), 6.89 (т, J = 7.3 Гц, 1H), 6.99 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 7.04-7.14 (м, 3H), 7.48 (д, J = 8.0 Гц, 1H), 7.72-7.78 (м, 1H), 7.84 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 11.58 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMCO-d_6): δ = 11.7, 55.8, 71.1, 105.3, 112.5, 115.0 (2C), 119.3, 119.6, 119.8, 122.0, 125.6, 127.7, 128.1 (2C), 129.8, 130.7, 136.2, 145.4, 148.9, 160.2, 161.7, 173.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4$ 387.1339; найдено 387.1344.

4-(2,4-Диметилтиазол-5-ил)-3-(тиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он (63a).



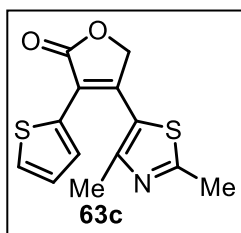
Выход 0.31 г (26%). Желтое твердое вещество, т. пл. 119-122 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.17 (с, 3H), 2.72 (с, 3H), 5.00 (с, 2H), 7.14 (д, J = 4.9 Гц, 1H), 7.32 (дд, J = 4.9, 2.5 Гц, 1H), 7.92 (д, J = 2.5 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 16.8, 19.3, 71.6, 121.0, 122.9, 125.9, 126.7, 127.1, 129.7, 146.2, 152.2, 167.6, 172.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{S}_2$ 278.0304; найдено 278.0310.

4-(4-Метил-2-фенилтиазол-5-ил)-3-(тиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он (63b).



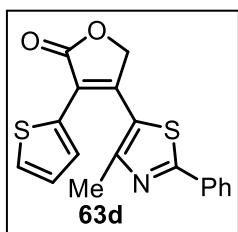
Выход 0.96 г (66%). Желтое твердое вещество, т. пл. 131-134 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.27 (с, 3H), 5.08 (с, 2H), 7.20 (д, J = 4.8 Гц, 1H), 7.32-7.37 (м, 1H), 7.44-7.53 (м, 3H), 7.89-8.01 (м, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 17.2, 71.6, 121.4, 123.2, 126.0, 126.6 (2C), 126.7, 127.2, 129.1 (2C), 129.7, 130.9, 132.7, 146.0, 153.7, 169.0, 172.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}_2$ 340.0460; найдено 340.0449. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$: C, 63.69; H, 3.86; N, 4.13. найдено: C, 63.39; H, 3.87; N, 4.11.

4-(2,4-Диметилтиазол-5-ил)-3-(тиофен-2-ил)фуран-2(5H)-он (63c). Выход 0.67 г



(56%). Желтое твердое вещество, т. пл. 124-125 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.23 (с, 3H), 2.73 (с, 3H), 4.98 (с, 2H), 7.02-7.12 (м, 1H), 7.40 (д, J = 4.6 Гц, 1H), 7.55-7.64 (м, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 16.8, 19.4, 72.0, 120.2, 122.8, 127.2, 128.4, 129.0, 130.4, 145.2, 152.1, 167.9, 171.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₃H₁₂NO₂S₂ 278.0304; найдено 278.0305.

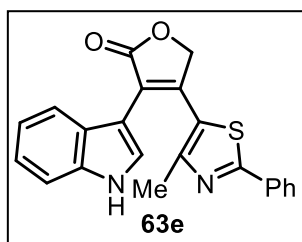
4-(4-Метил-2-фенилтиазол-5-ил)-3-(тиофен-2-ил)фуран-2(5H)-он (63d). Выход



0.80 г (55%). Желтое твердое вещество, т. пл. 134-136 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.33 (с, 3H), 5.06 (с, 2H), 7.02-7.16 (м, 1H), 7.35-7.56 (м, 4H), 7.61-7.71 (м, 1H), 7.89-8.02 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 17.1, 72.0, 120.6, 123.1, 126.7 (2C), 127.3, 128.5, 129.1 (2C), 129.2, 130.5, 130.8, 132.8, 144.8, 153.6, 169.4, 171.3. Масс-спектр

высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₄NO₂S₂ 340.0460; найдено 340.0459.

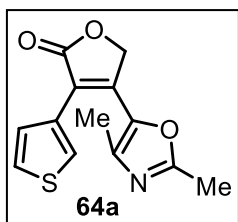
3-(1H-Индол-3-ил)-4-(4-метил-2-фенилтиазол-5-ил)фуран-2(5H)-он (63e). Выход



1.1 г (66%). Желтое твердое вещество, т. пл. 227-230 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 2.16 (с, 3H), 5.43 (с, 2H), 6.84-6.89 (м, 1H), 6.97 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 7.10 (т, J = 7.2 Гц, 1H), 7.40-7.53 (м, 4H), 7.69-7.83 (м, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 17.6, 71.8, 104.8, 112.5, 119.8, 120.0, 121.2, 122.2, 123.6, 125.5, 126.5 (2C), 128.0,

129.8 (2C), 131.2, 132.7, 136.6, 145.9, 154.6, 167.5, 173.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₁₇N₂O₂S 373.1005; найдено 373.1001. Вычислено для C₂₂H₁₆N₂O₂S: C, 70.95; H, 4.33; N, 7.52. найдено: C, 70.70; H, 4.03; N, 7.40.

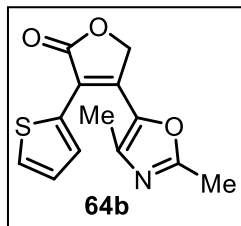
4-(2,4-Диметиллоксазол-5-ил)-3-(тиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он (64a). Выход 0.61 г



(54%). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 177-178 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.00 (с, 3H), 2.48 (с, 3H), 5.10 (с, 2H), 7.29 (д, J = 5.5 Гц, 1H), 7.32-7.38 (м, 1H), 7.91-7.86 (м, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.5, 14.0, 69.1, 119.3, 125.1, 127.1, 127.7, 129.9, 138.9, 140.0,

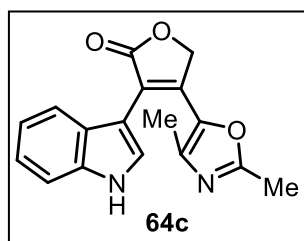
141.0, 163.0, 172.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₃H₁₂NO₃S 262.0532; найдено 262.0527.

4-(2,4-Диметилноксазол-5-ил)-3-(тиофен-2-ил)фуран-2(5H)-он (64b). Выход 0.44 г



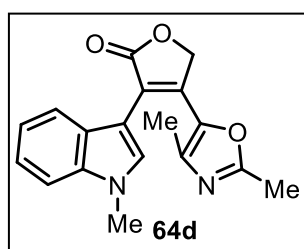
(39%). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 115-116 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.07 (с, 3H), 2.50 (с, 3H), 5.11 (с, 2H), 7.07-7.14 (м, 1H), 7.46 (д, J = 4.9 Гц, 1H), 7.56 (д, J = 3.2 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.7, 14.0, 69.3, 118.2, 126.9, 128.1, 129.5, 130.6, 138.6, 140.0, 140.2, 163.1, 171.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₃H₁₂NO₃S 262.0532; найдено 262.0529.

4-(2,4-Диметилноксазол-5-ил)-3-(1H-индол-3-ил)фуран-2(5H)-он (64c). Выход 0.51 г



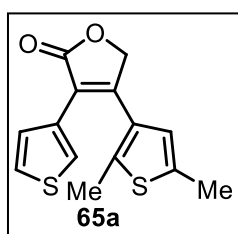
(40%). Желтое твердое вещество, т. пл. 213-215 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 1.82 (с, 3H), 2.22 (с, 3H), 5.35 (с, 2H), 6.90-7.03 (м, 2H), 7.08-7.17 (м, 1H), 7.46 (д, J = 8.1 Гц, 1H), 7.68-7.72 (м, 1H), 11.57 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 13.0, 14.0, 69.6, 105.2, 112.3, 117.6, 119.6, 120.2, 121.9, 126.2, 127.9, 136.2, 139.5, 139.7, 140.2, 162.5, 173.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₇H₁₅N₂O₃ 295.1077; найдено 295.1084.

4-(2,4-Диметилноксазол-5-ил)-3-(1-метил-1H-индол-3-ил)фуран-2(5H)-он (64d).



Выход 0.58 г (44%). Желтые кристаллы, т. пл. 183-186 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.75 (с, 3H), 2.35 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 5.18 (с, 2H), 6.97-7.08 (м, 2H), 7.18-7.27 (м, 1H), 7.36 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 7.68 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.9, 14.0, 33.2, 69.5, 104.7, 109.7, 118.5, 120.0, 120.3, 122.1, 126.3, 131.3, 136.6, 137.9, 139.3, 139.6, 162.6, 173.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₇N₂O₃ 309.1234; найдено 309.1226.

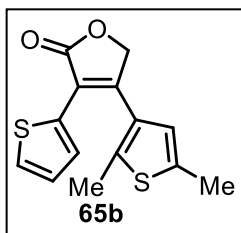
4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(тиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он (65a). Выход 79%



(0.94 г). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 77-79 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.09 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 4.95 (с, 2H), 6.57 (с, 1H), 7.13 (д, J = 5.0 Гц, 1H), 7.25 (дд, J = 2.4, 5.0 Гц, 1H), 7.95 (д, J = 2.4 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 15.1, 71.4, 121.5, 124.5, 125.3, 126.0, 126.6, 128.3, 130.5, 136.9, 138.3, 151.5, 173.0. Масс-спектр

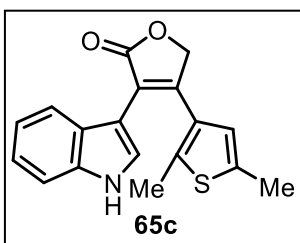
высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₄H₁₃O₂S₂ 277.0351; найдено 277.0356.

4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(тиофен-2-ил)фуран-2(5H)-он (65b). Выход 1.0 г



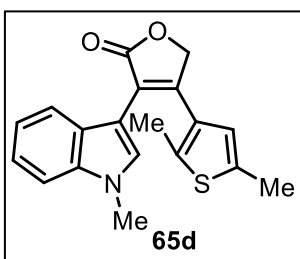
(87%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 110-112 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.19 (с, 3H), 2.47 (с, 3H), 4.95 (с, 2H), 6.56 (с, 1H), 7.01-7.06 (м, 1H), 7.34 (д, J = 5.0 Гц, 1H), 7.61 (д, J = 3.6 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 15.1, 71.7, 121.2, 124.3, 126.9, 127.4, 127.8, 128.0, 131.3, 137.0, 138.6, 150.6, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₄H₁₃O₂S₂ 277.0351; найдено 277.0355.

4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(1H-индол-3-ил)фуран-2(5H)-он (65c). Выход 0.68 г



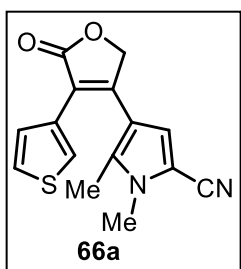
(51%). Желтое твердое вещество, т. пл. 201-203 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 1.74 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 5.22 (с, 2H), 6.72-6.83 (м, 2H), 6.87 (с, 1H), 7.02-7.11 (м, 1H), 7.42 (д, J = 8.1 Гц, 1H), 7.71 (д, J = 2.5 Гц, 1H), 11.49 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 14.6, 15.2, 71.7, 105.9, 112.2, 119.6, 119.9 (2C), 121.9, 125.5, 126.0, 127.3, 130.1, 136.3, 137.0, 137.3, 149.7, 174.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₆NO₂S 310.0896; найдено 310.0895.

4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(1-метил-1H-индол-3-ил)фуран-2(5H)-он (65d).



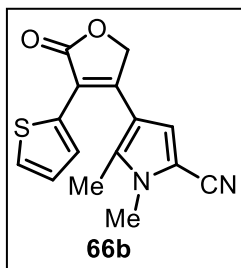
Выход 0.81 г (58%). Красное твердое вещество, т. пл. 142-143 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.83 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 3.85 (с, 3H), 5.08 (с, 2H), 6.69 (с, 1H), 6.77 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 6.87-6.93 (м, 1H), 7.16-7.23 (м, 1H), 7.32 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 7.79 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.6, 15.1, 33.1, 71.5, 105.5, 109.3, 119.9, 120.4, 120.5, 121.9, 124.9, 125.8, 129.6, 131.0, 136.7, 137.6, 137.7, 147.4, 174.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₈NO₂S 324.1053; найдено 324.1056.

1,5-Диметил-4-(5-оксо-4-(тиофен-3-ил)-2,5-дигидрофуран-3-ил)-1H-пиррол-2-



карбонитрил (66a). Выход 0.78 г (64%). Желтое твердое вещество, т. пл. 147-150 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.94 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 4.95 (с, 2H), 6.81 (с, 1H), 7.12 (д, J = 4.9 Гц, 1H), 7.28-7.33 (м, 1H), 7.81-7.87 (м, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.9, 33.0, 71.2, 105.5, 113.0, 113.6, 117.9, 120.4, 125.6, 126.1, 126.6, 130.5, 134.5, 149.6, 173.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₃N₂O₂S 285.0692; найдено 285.0699.

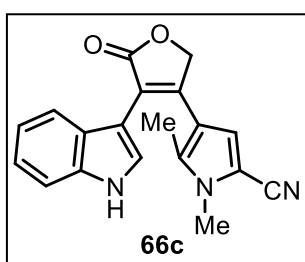
1,5-Диметил-4-(5-оксо-4-(тиофен-2-ил)-2,5-дигидрофуран-3-ил)-1H-пиррол-2-



карбонитрил (66b). Выход 1.0 г (83%). Желтое твердое вещество, т. пл. 175-177 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.03 (с, 3H), 3.70 (с, 3H), 4.93 (с, 2H), 6.81 (с, 1H), 7.02-7.07 (м, 1H), 7.34 (д, J = 5.0 Гц, 1H), 7.53 (д, J = 3.5 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.0, 33.0, 71.6, 105.5, 113.1 (2C), 118.0, 120.1, 127.1, 127.2, 128.2, 131.2, 134.5, 149.1, 172.1.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₃N₂O₂S 285.0692; найдено 285.0701. Вычислено для C₁₅H₁₂N₂O₂S: C, 63.36; H, 4.25; N, 9.85. найдено: C, 62.98; H, 3.97; N, 9.83.

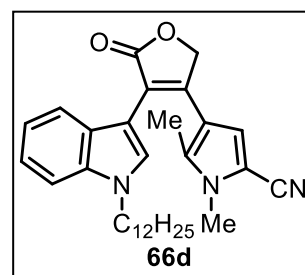
4-(4-(1H-Индол-3-ил)-5-оксо-2,5-дигидрофуран-3-ил)-1,5-диметил-1H-пиррол-



2-карбонитрил (66c). Выход 0.98 г (72%). Желтое твердое вещество, т. пл. 243-246 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 1.72 (с, 3H), 3.52 (с, 3H), 5.24 (с, 2H), 6.77-6.90 (м, 2H), 7.05 (с, 1H), 7.06-7.13 (м, 1H), 7.44 (д, J = 8.1 Гц, 1H), 7.64 (д, J = 2.5 Гц, 1H), 11.49 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 11.9, 33.1, 71.4, 104.0, 105.7, 112.3, 114.0, 114.9, 117.9, 118.9, 119.5, 120.1, 121.9, 125.5, 127.1, 136.3, 136.6, 149.1, 174.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₆N₃O₂ 318.1237; найдено 318.1244.

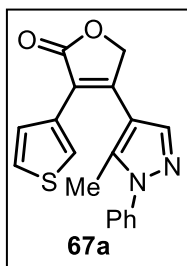
4-(4-(1-Додецил-1H-индол-3-ил)-5-оксо-2,5-дигидрофуран-3-ил)-1,5-диметил-



1H-пиррол-2-карбонитрил (66d). Выход 0.23 г (30%). Желтое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.89 (т, J = 6.4 Гц, 3H), 1.19-1.40 (м, 18H), 1.60 (с, 3H), 1.83-1.97 (м, 2H), 3.53 (с, 3H), 4.17 (т, J = 7.1 Гц, 2H), 5.06 (с, 2H), 6.70 (д, J = 8.0 Гц, 1H), 6.87 (с, 1H), 6.87-6.93 (м, 1H), 7.14-7.22 (м, 1H), 7.35 (д, J = 8.2 Гц, 1H),

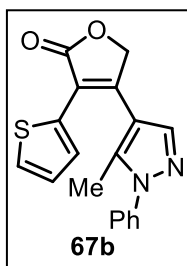
7.75 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.7, 14.1, 22.7, 26.9, 29.2, 29.3, 29.5 (2C), 29.6 (2C), 30.0, 31.9, 32.7, 46.7, 71.2, 104.9, 105.1, 109.8, 113.4, 115.2, 117.6, 119.2, 119.6, 120.4, 121.8, 125.7, 129.9, 135.4, 136.0, 145.7, 174.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₄₀N₃O₂ 486.3115; найдено 486.3103.

4-(5-Метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)-3-(тиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он (67a).



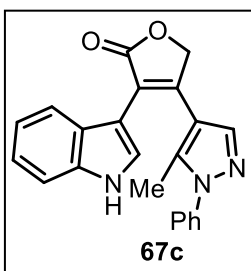
Выход 1.04 г (75%). Желтое твердое вещество, т. пл. 135-137 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.05 (с, 3H), 5.07 (с, 2H), 7.23-7.28 (м, 1H), 7.32-7.38 (м, 1H), 7.39-7.55 (м, 5H), 7.70 (с, 1H), 7.83-7.89 (м, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.3, 70.9, 112.7, 120.1, 125.1 (2C), 125.7, 126.1, 126.8, 128.6, 129.3 (2C), 130.6, 137.9, 138.9 (2C), 148.5, 173.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₅N₂O₂S 323.0849; найдено 323.0849.

4-(5-Метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)-3-(тиофен-2-ил)фуран-2(5H)-он (67b).



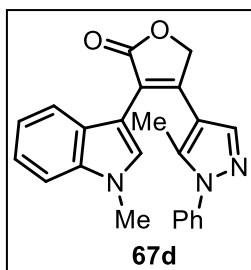
Выход 1.1 г (78%). Желтое твердое вещество, т. пл. 122-123 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.13 (с, 3H), 5.06 (с, 2H), 7.04-7.14 (м, 1H), 7.31-7.66 (м, 7H), 7.73 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.1, 71.2, 104.8, 112.0, 119.7, 125.0 (2C), 126.9, 127.1, 128.1, 128.4, 129.1 (2C), 131.1, 137.8, 138.7, 147.7, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₅N₂O₂S 323.0849; найдено 323.0852.

3-(1H-Индол-3-ил)-4-(5-метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)фуран-2(5H)-он (67c).



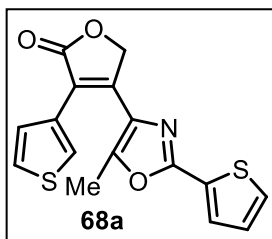
Выход 0.84 г (55%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 227-229 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 1.77 (с, 3H), 5.38 (с, 2H), 6.87-6.94 (м, 2H), 7.10-7.18 (м, 1H), 7.29 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 7.41-7.55 (м, 4H), 7.71 (д, *J* = 2.5 Гц, 1H), 7.75 (с, 1H), 11.54 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 12.2, 71.1, 105.6, 112.5, 114.1, 117.8, 119.4, 120.1, 122.0, 125.4 (2C), 127.2, 128.8, 129.7 (2C), 136.3 (2C), 138.6, 139.1, 139.6, 147.9, 174.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₁₈N₃O₂ 356.1394; найдено 356.1392.

4-(5-Метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)-3-(1-метил-1H-индол-3-ил)фуран-2(5H)-он (67d).



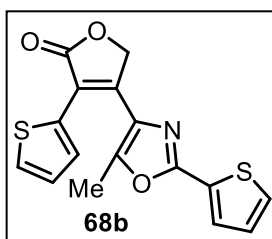
Выход 1.04 г (62%). Желтое твердое вещество, т. пл. 169-170 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.64 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 5.19 (с, 2H), 6.90 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 6.93-7.00 (м, 1H), 7.21-7.28 (м, 3H), 7.34-7.47 (м, 4H), 7.75 (с, 1H), 7.76 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.2, 33.2, 71.1, 105.2, 109.6, 114.2, 118.9, 119.7, 120.6, 122.0, 125.2 (2C), 125.7, 128.4, 129.2 (2C), 130.9, 136.7, 138.4, 138.7, 139.0, 144.7, 174.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+Na]⁺ вычислено для C₂₃H₁₉N₃O₂ 392.1369; найдено 392.1359.

4-(5-Метил-2-(тиофен-2-ил)оксазол-4-ил)-3-(тиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он



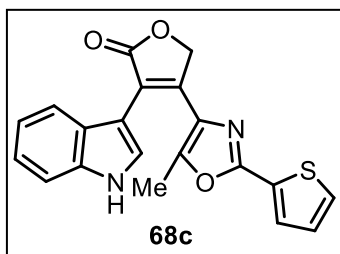
(68a). Выход 0.57 г (40%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 153-155 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.02 (с, 3H), 5.18 (с, 2H), 7.10-7.20 (м, 1H), 7.24-7.40 (м, 2H), 7.48 (д, J = 4.4 Гц, 1H), 7.63-7.70 (м, 1H), 7.88 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.0, 70.9, 121.2, 125.6, 126.7, 127.3, 128.1 (2C), 128.9, 129.0 (2C), 130.2, 146.9, 148.3, 157.3, 173.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{S}_2$ 330.0253; найдено 330.0253.

4-(5-Метил-2-(тиофен-2-ил)оксазол-4-ил)-3-(тиофен-2-ил)фуран-2(5H)-он



(68b). Выход 0.52 г (37%). Желтое твердое вещество, т. пл. 146-148 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.12 (с, 3H), 5.18 (с, 2H), 7.08-7.18 (м, 2H), 7.43 (д, J = 5.1 Гц, 1H), 7.48 (д, J = 4.9 Гц, 1H), 7.58 (д, J = 3.4 Гц, 1H), 7.69 (д, J = 3.3 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.3, 71.1, 120.4, 127.1, 127.8, 128.1, 128.2, 128.7, 128.9, 129.0, 129.1, 130.8, 146.1, 148.2, 157.4, 172.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{S}_2$ 330.0253; найдено 330.0244.

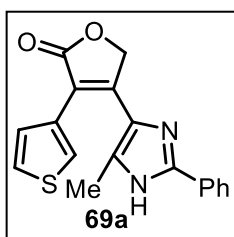
3-(1H-Индол-3-ил)-4-(5-метил-2-(тиофен-2-ил)оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он



(68c). Выход 0.78 г (50%). Оранжевое твердое вещество, т. пл. 206-208 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.56 (с, 3H), 5.31 (с, 2H), 7.00 (т, J = 7.5 Гц, 1H), 7.10 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 7.13-7.18 (м, 1H), 7.21 (д, J = 7.5 Гц, 1H), 7.43 (д, J = 8.1 Гц, 1H), 7.48 (д, J = 5.0 Гц, 1H), 7.67 (д, J = 3.4 Гц, 1H), 7.71-7.77 (м, 1H), 8.83 (с, 1H). ^{13}C

ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.5, 71.3, 106.4, 111.7, 119.8, 119.9, 120.4, 122.6, 125.1, 126.6, 128.0 (2C), 128.6, 129.3, 129.7, 135.7, 145.0, 149.0, 157.0, 174.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ 363.0798; найдено 363.0795.

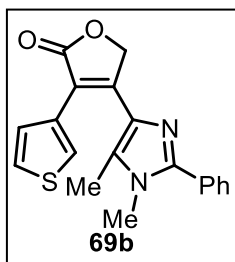
4-(5-Метил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-3-(тиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он (69a).



Белое твердое вещество, 46%; т. пл. 230-233 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6): δ = 2.15 (с, 3H), 5.32 (с, 2H), 7.08-7.20 (м, 1H), 7.33-7.54 (м, 3H), 7.58-7.68 (м, 1H), 7.83-8.01 (м, 3H), 12.87 (уш с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMSO-d_6): δ = 11.8, 71.1, 114.8, 125.3 (2C), 127.0, 127.8, 129.1, 129.3 (3C), 129.9, 130.2, 131.9, 132.5, 145.9, 151.2, 173.3. Масс-спектр

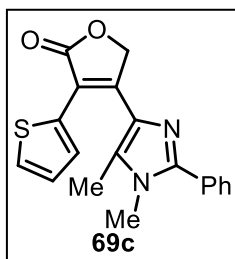
высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 323.0849; найдено 323.0843.

4-(1,5-Диметил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-3-(тиофен-3-ил)фуран-2(5*H*)-он



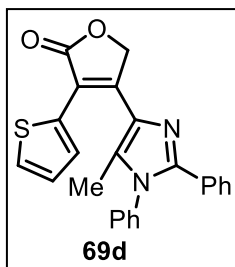
(69b). Выход 0.69 г (48%). Желтое твердое вещество, т. пл. 130-131 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.85 (с, 3H), 3.60 (с, 3H), 5.23 (с, 2H), 7.28-7.35 (м, 2H), 7.45-7.55 (м, 3H), 7.57-7.65 (м, 2H), 7.81-7.89 (м, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.9, 32.2, 71.5, 118.3, 125.2, 125.7, 127.5, 128.8 (2C), 128.9 (2C), 129.3, 129.7, 129.9, 130.2, 131.4, 148.8, 151.2, 173.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₇N₂O₂S 337.1005; найдено 337.1003.

4-(1,5-Диметил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-3-(тиофен-2-ил)фуран-2(5*H*)-он



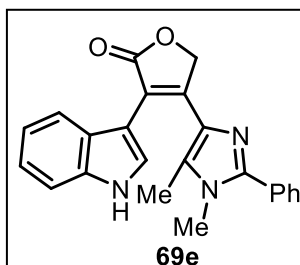
(69c). Выход 0.84 г (58%). Желтое твердое вещество, т. пл. 193-195 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.96 (с, 3H), 3.61 (с, 3H), 5.23 (с, 2H), 7.05-7.11 (м, 1H), 7.37 (д, *J* = 4.5 Гц, 1H), 7.45-7.53 (м, 4H), 7.60-7.68 (м, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.2, 32.2, 71.7, 117.5, 126.8 (2C), 128.2, 128.8 (2C), 128.9 (2C), 129.3, 129.4, 130.0, 130.2, 132.1, 149.0, 150.8, 173.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₇N₂O₂S 337.1005; найдено 337.0993.

4-(5-Метил-1,2-дифенил-1*H*-имидазол-4-ил)-3-(тиофен-2-ил)фуран-2(5*H*)-он



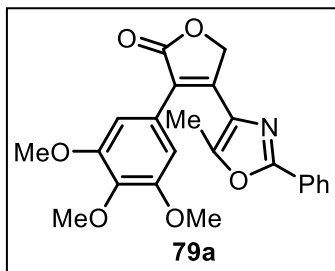
(69d). Выход 0.87 г (51%). Желтое твердое вещество, т. пл. 187-189 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.79 (с, 3H), 5.32 (с, 2H), 7.00-7.77 (м, 13H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.6, 71.7, 118.1, 126.9, 127.0, 127.7, 127.8 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.5 (2C), 128.7, 129.4, 129.9 (2C), 131.3, 132.0, 136.5, 148.1, 150.4, 173.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₄H₁₉N₂O₂S 399.1162; найдено 399.1154.

4-(1,5-Диметил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-3-(1*H*-индол-3-ил)фуран-2(5*H*)-он



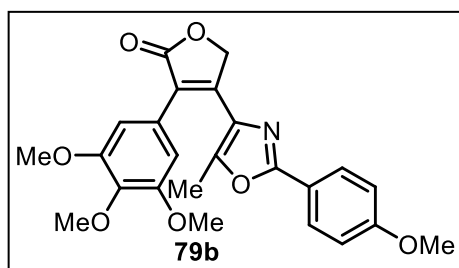
(69e). Выход 0.54 г (34%). Желтое твердое вещество, т. пл. 242-243 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 1.49 (с, 3H), 3.45 (с, 3H), 5.29 (с, 2H), 6.83-6.96 (м, 2H), 7.10 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.41-7.54 (м, 4H), 7.62-7.70 (м, 3H), 11.48 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 10.4, 32.4, 71.5, 106.4, 112.2, 116.5, 119.4, 120.1, 121.8, 126.0, 127.0, 129.0 (2C), 129.1 (2C), 129.2, 130.3, 130.7, 131.5, 136.2, 147.8, 149.9, 174.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₃H₂₀N₃O₂ 370.1550; найдено 370.1540.

3-(3,4,5-Триметоксифенил)-4-(5-метил-2-фенил-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он



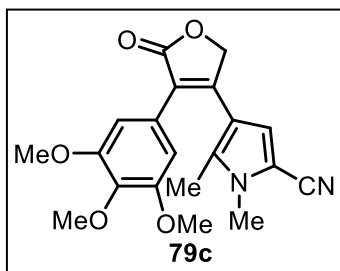
(79a). Выход 0.83 г (68%). Желтое твердое вещество, т. пл. 167-169 °С. ИК (KBr) cm^{-1} : 3465, 2942, 1748, 1127. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 1.94 (с, 3H), 3.83 (с, 6H), 3.89 (с, 3H), 5.25 (с, 2H), 6.79 (с, 2H), 7.49–7.51 (м, 3H), 8.00–8.03 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.2, 56.3 (2C), 60.9, 70.8, 106.5 (2C), 125.1, 125.9, 126.2 (2C), 126.5, 128.8 (2C), 128.9, 130.8, 138.5, 148.9, 149.1, 153.4 (2C), 160.9, 173.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ 430.1261, найдено 430.1251. Масс-спектр (EI) m/z 407 (100) $[\text{M}]^+$, 247 (40), 105 (45).

4-(2-(4-Метоксифенил)-5-метилоксазол-4-ил)-3-(3,4,5-триметоксифенил)фуран-2(5H)-он (79b)



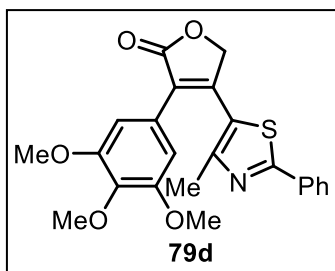
-2(5H)-он (79b). Выход 0.56 г (43%). Желтое твердое вещество, т. пл. 177-178 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.92 (с, 3H), 3.82 (с, 6H), 3.89 (с, 6H), 5.23 (с, 2H), 6.79 (с, 2H), 6.99 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 7.95 (д, J = 8.6 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.1, 55.4, 56.3 (2C), 60.9, 70.8, 106.6 (2C), 114.3 (2C), 119.3, 124.9, 126.0, 127.9 (2C), 128.6, 138.6, 148.5, 149.0, 149.1, 153.4 (2C), 161.7, 173.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_7$: 438.1547; найдено: 438.1540.

1,5-Диметил-4-(5-оксо-4-(3,4,5-триметоксифенил)-2,5-дигидрофуран-3-ил)-1H-пиррол-2-карбонитрил (79c)



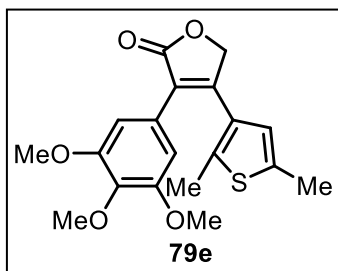
пиррол-2-карбонитрил (79c). Выход 0.63 г (57%). Желтое твердое вещество, т. пл. 141-142 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.88 (с, 3H), 3.64 (с, 3H), 3.76 (с, 6H), 3.87 (с, 3H), 5.00 (с, 2H), 6.68 (с, 2H), 6.79 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.9, 32.9, 56.2 (2C), 60.9, 70.8, 105.5, 106.3 (2C), 112.8, 113.4, 118.0 (2C), 124.3, 126.0, 134.7, 138.7, 150.9, 153.4, 173.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$: 391.1264; найдено: 391.1258.

4-(4-Метил-2-фенилтиазол-5-ил)-3-(3,4,5-триметоксифенил)фуран-2(5H)-он (79d)



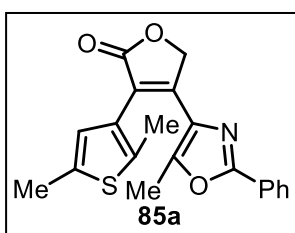
(79d). Выход 0.56 г (44%), Желтое твердое вещество, т. пл. 181-182 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.33 (с, 3H), 3.80 (с, 6H), 3.91 (с, 3H), 5.18 (с, 2H), 6.74 (с, 2H), 7.45-7.49 (м, 3H), 7.88-7.91 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 17.5, 56.2 (2C), 60.9, 71.2, 106.5 (2C), 121.8, 124.9, 126.7 (2C), 127.1, 129.1 (2C), 131.1, 132.4, 139.3, 147.8, 153.6 (2C), 154.1, 169.2, 172.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{S}$: 424.1212; найдено: 424.1204.

4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(3,4,5-триметоксифенил)фуран-2(5H)-он (79e).



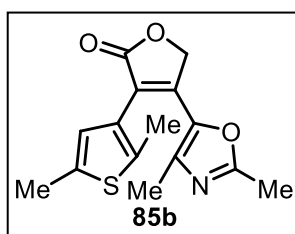
Выход 0.45 г (42%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 112-113 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.03 (с, 3H), 2.42 (с, 3H), 3.74 (с, 6H), 3.86 (с, 3H), 5.00 (с, 2H), 6.56 (с, 1H), 6.79 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.5, 15.0, 56.0 (2C), 60.8, 71.1, 105.9 (2C), 124.6(2C), 125.3, 125.7, 128.0, 137.2, 138.1, 138.4, 153.0, 153.1, 173.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$: 361.1104; найдено: 361.1103.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (85a).



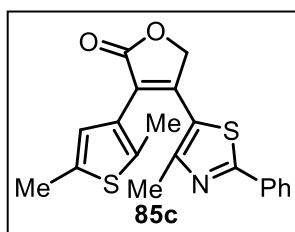
Выход 0.74 г (49%). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 146-148 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.92 (с, 3H), 2.17 (с, 3H), 2.44 (с, 3H), 5.27 (с, 3H), 6.71 (с, 1H), 7.43-7.55 (м, 3H), 7.94-8.10 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 14.3, 15.2, 71.0, 121.3, 126.2 (2C), 126.6 (2C), 127.1, 128.9 (2C), 129.3, 130.7, 136.7, 136.9, 149.8 (2C), 160.8, 173.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$: 352.1002; найдено: 352.0999.

4-(2,4-Диметиллоксазол-5-ил)-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он (85b).



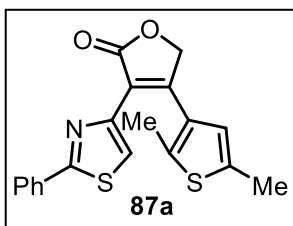
Выход 0.37 г (30%). Серое твердое вещество, т. пл. 98-100 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.85 (с, 3H), 2.16 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 5.14 (с, 2H), 6.65 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.5, 13.9, 14.1, 15.1, 69.1, 119.7, 126.6, 136.4, 137.1, 139.0, 140.6, 143.7, 163.0, 172.6, 174.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$: 290.0845; найдено: 290.0838.

4-(2,4-Диметиллоксазол-5-ил)-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)фуран-2(5H)-он (85c).



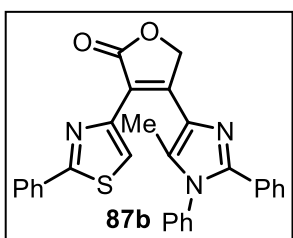
Выход 0.55 г (35%). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 189-190 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.08 (с, 3H), 2.40 (с, 6H), 5.15 (с, 2H), 6.58 (с, 1H), 7.35-7.50 (м, 3H), 7.90-8.01 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.9, 15.1, 16.6, 71.7, 118.0, 120.5, 124.2, 126.4 (2C), 128.0, 128.9 (2C), 130.2, 133.3, 138.4, 139.2, 153.2, 154.8, 168.4, 172.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_2$: 368.0773; найдено: 368.0766.

4-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(2-фенилтиазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (87a).



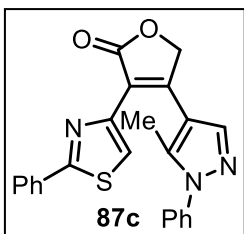
Выход 0.79 г (52%). Желтое твердое вещество, т. пл. 103-105 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.21 (с, 3H), 2.48 (с, 3H), 5.06 (с, 3H), 6.70 (с, 1H), 7.35-7.50 (м, 3H), 7.75-7.85 (м, 2H), 8.24 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 14.9, 15.1, 71.7, 119.7, 119.9, 125.4, 126.4 (2C), 128.5, 128.9 (2C), 130.1, 133.4, 136.6, 138.4, 146.3, 153.5, 167.0, 172.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$ 354.0617, найдено 354.0607.

4-(5-Метил-1,2-дифенил-1H-имидазол-4-ил)-3-(2-фенилтиазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (87b).



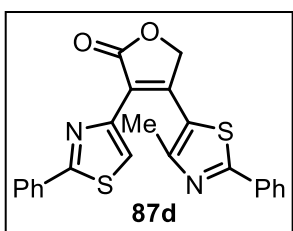
Выход 0.55 г (27%). Желтые кристаллы, т. пл. 227-229 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.79 (с, 3H), 5.43 (с, 2H), 7.12-7.63 (м, 13H), 7.77-8.01 (м, 2H), 8.22 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 12.2, 71.9, 117.0, 119.9, 126.3 (2C), 127.8 (2C), 128.3 (2C), 128.4 (2C), 128.6, 128.9 (2C), 129.3, 129.7, 129.9 (2C), 130.2, 130.4, 133.2, 133.5, 136.8, 146.9, 147.3, 152.4, 166.6, 173.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ 476.1427, найдено 476.1414.

4-(5-Метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)-3-(2-фенилтиазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (87c).



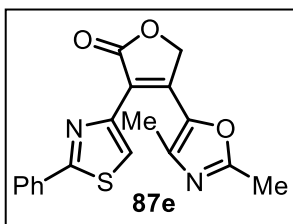
Выход 1.00 г (58%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 177-179 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.21 (с, 3H), 5.17 (с, 2H), 7.35-7.55 (м, 8H), 7.80-7.90 (м, 2H), 8.04 (с, 1H), 8.24 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 13.0, 71.1, 113.0, 117.7, 120.2, 125.3 (2C), 126.4 (2C), 128.6, 129.1 (2C), 129.3 (2C), 130.3, 133.2, 139.0, 140.2, 146.4, 150.0, 150.3, 167.2, 172.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ 400.1114, найдено 400.1106.

4-(4-Метил-2-фенилтиазол-5-ил)-3-(2-фенилтиазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (87d).



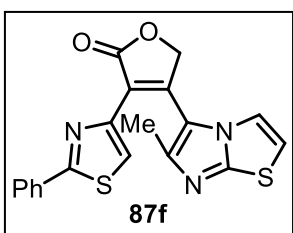
Выход 0.38 г (21%). Желтое твердое вещество, т. пл. 159-161 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.42 (с, 3H), 5.19 (с, 2H), 7.38-7.4 (м, 3H), 7.48-7.5 (м, 3H), 7.83-7.87 (м, 2H), 7.97-7.99 (м, 2H), 8.28 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 17.9, 71.8, 120.6, 121.3, 122.0, 126.5 (2C), 126.6 (2C), 129.0 (2C), 129.1 (2C), 130.3, 130.7, 133.0, 133.1, 145.6, 147.8, 155.1, 167.5, 168.8, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 417.0726, найдено 417.0720.

4-(2,4-Диметилоксазол-5-ил)-3-(2-фенилтиазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (87e).



Выход 0.58 г (40%). Желтое твердое вещество, т. пл. 119-121 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.01 (с, 3H), 2.48 (с, 3H), 5.15 (с, 2H), 7.41–7.43 (м, 3H), 7.85–7.87 (м, 2H), 8.13 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 14.0, 14.1, 69.6, 117.4, 121.0, 126.4 (2C), 129.0 (2C), 130.4, 133.1, 139.0, 141.6, 142.9, 145.7, 163.0, 167.2, 172.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ 339.0798, найдено 339.0793.

4-(6-Метилимидазо[2,1-*b*]тиазол-5-ил)-3-(2-фенилтиазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (87f).



Выход 0.90 г (55%). Оранжевое твердое вещество, т. пл. 171-173 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.57 (с, 3H), 5.28 (с, 2H), 6.62 (д, J = 4.5 Гц, 1H), 6.68 (д, J = 4.5 Гц, 1H), 7.25-7.40 (м, 5H), 8.41 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 15.7, 70.3, 111.5, 115.8, 117.5, 120.6, 120.8, 126.2 (2C), 128.9 (2C), 130.4, 132.6, 144.1, 145.6, 146.4, 151.2, 167.5, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ 380.0522, найдено 380.0520.

V.6 Эксперимент к разделу III.3 (фотохимический синтез)

Общие рекомендации к проведению фотоперегруппировки диарилэтенон: исходное соединение (0.3 ммоль) растворяют в 10 мл сухого дихлорметана и облучают одной или двумя УФ лампами ($\lambda = 365$ нм, 6 или 8 Вт) при перемешивании в стеклянной вialsе объемом 12 мл до завершения реакции (ТСХ контроль). Реакционную смесь упаривают и остаток очищают колоночной хроматографией. В зависимости от природы заместителей в субстрате могут варьироваться растворители и специальные добавки (амины для предотвращения побочных реакций или алкилирующие агенты). Для масштабирования фотореакций могут использоваться колбы из стандартного лабораторного стекла.

Общая методика получения фотопродуктов 54, 58. Исходный диарилэтен (0.3 ммоль) растворяли в сухом хлороформе (3 мл) и полученный раствор облучали в кварцевой кювете³³ (1 x 1 x 4 см³) УФ светом ($\lambda = 365$ нм, 6 Вт) при перемешивании. После завершения реакции (контроль по ТСХ) раствор упаривали в вакууме и остаток очищали флэш-хроматографией (элюент петролейный эфир - этилацетат 10:1; соединения **54b**, **54g**, **58**) или растворением в 1 мл дихлорметана с последующим высаживанием петролейным эфиром (соединения **54a**, **54c-f**).

Общая методика получения фотопродуктов 56, 59, 88, 89. Диарилэтен (0.5 ммоль) растворяли в 8 мл растворителя (дихлорметан или толуол) и облучали УФ светом ($\lambda = 365$ нм, 6 Вт) в стеклянной вialsе. После завершения реакции (ТСХ контроль) реакционную смесь упаривали в вакууме и остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 4:1) (**59a-d**, **59h,j**, **88**, **89**) или перекристаллизацией из дихлорметана (**56a-e**, **59e-g**, **60a,b**).

Методики получения фотопродуктов 60, 62, 70-78, 81, 83, 84:

Метод А (общий). Диарилэтен (100 мг, ≈ 0.3 ммоль) растворяли в 10 мл растворителя и облучали ($\lambda = 365$ нм, 2×8 Вт) при перемешивании. После завершения реакции (ТСХ контроль), реакционную массу выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 6:1 \rightarrow 2:1).

³³ Как показано далее, использование кварцевой посуды необязательно.

Метод В (*in situ* алкилирование: ДАЭ 63 → фотопродукты 70). К раствору диарилэтена **79** (100 мг, ≈ 0.3 ммоль) в ДМФА (10 мл) прибавляли карбонат калия (1.5 экв.) и алкилгалогенид (5 экв. Метилиодида или 2 экв. бензилхлорида или 2 экв. *n*-додецилбромид). Реакционную смесь облучали УФ светом ($\lambda = 365$ нм, 2×8 Вт) при перемешивании в стеклянной виале. После завершения реакции (ТСХ контроль), реакционную массу выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 10:1 → 2:1).

Метод С (ДАЭ 67 → фотопродукты 74a-d). Диарилэтен (100 мг) растворяли в 10 мл растворителя (толуол или ДМФА) и прибавляли ДАБЦО (1 экв., в случае **74c,d**). Реакционную смесь облучали УФ светом ($\lambda = 365$ нм, 2×8 Вт) при перемешивании в стеклянной виале. После завершения реакции (ТСХ контроль) осадок отфильтровывали и промывали дихлорметаном (5 мл) и сушили на воздухе.

Масштабирование синтеза карбазола 62I. Раствор **61I** (1.00 г, 2.6 ммоль) в 55 мл смеси дихлорметан – *N*-метилпирролидон (10:1) распределяли между 5 стеклянными виалами (объем ≈ 12 мл). Полученные растворы облучали УФ ($\lambda = 365$ нм, 2×8 Вт) в течение 6.5 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дихлорметаном (5 мл) и сушили на воздухе, что позволило получить 0.58 г (58%) карбазола **62I** в виде белого твердого вещества. Фильтрат упаривали, растворяли в этилацетате (50 мл), промывали водой (3×150 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали перекристаллизацией из этанола, что позволило получить дополнительные 0.17 г (17%) **62I** в виде белого твердого вещества. Фильтрат после перекристаллизации очищали флэш-хроматографией (элюент петролейный эфир - этилацетат 2:1), дополнительно получая 80 мг (8%) продукта.

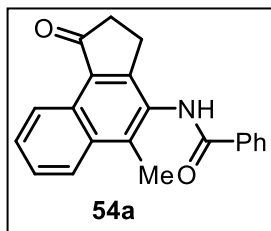
Методика получения фотопродуктов 80. Метод А (общий). Раствор диарилэтена **79** (0.6 ммоль) в *N*-метилпирролидоне (8 мл) облучали УФ светом ($\lambda = 365$ нм, 2×8 Вт) при перемешивании в стеклянной виале. После завершения реакции (ТСХ контроль), реакционную массу выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×20 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 6:1 → 2:1).

Метод В (*in situ* алкилирование). К раствору диарилэтена **79d,e** (0.6 ммоль) в *N*-метилпирролидоне (8 мл) прибавляли карбонат калия (0.9 ммоль) и метилиодид (0.19 мл, 3 ммоль). Реакционную смесь облучали УФ светом ($\lambda = 365$ нм, 2×8 Вт) при перемешивании в стеклянной виае. После завершения реакции (ТСХ контроль), реакционную массу выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×20 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 6:1 \rightarrow 2:1).

Получение триацетиламинов 81c,d. Диарилэтен **6a** или **55a** (0.32 ммоль) растворяли в ацетоне (5 мл) и добавляли нафталин (41 мг, 0.32 ммоль). Полученный раствор облучали УФ светом ($\lambda = 365$ нм, 6 Вт) при перемешивании до завершения реакции (ТСХ контроль) и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 6:1).

Синтез соединения 91. Диарилэтен **6o** (100 мг, 0.42 ммоль) растворяли в дихлорметане и облучали УФ светом ($\lambda = 365$ нм, 2×8 Вт) 18 ч. Очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир – этилацетат 6:1), получая 65 мг (выход 66%) соединения **91**.

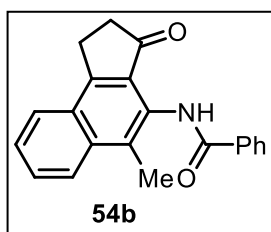
***N*-(5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-4-ил)бензамид**



(54a). Диарилэтен: **6a**. Время облучения: 4 ч. Выход 76 мг (80%), Белые кристаллы, т. пл. 248-250 °С. ИК (KBr), см⁻¹: 3294 (NH), 1703, 1638, 1505, 1484, 1279. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ = 2.65 (с, 3H), 2.72-2.78 (м, 2H), 3.06-3.13 (м, 2H), 7.56-7.77 (м, 5H), 8.09 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 8.23 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 9.13 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 10.30 (с, 1H).

¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆): δ = 15.0, 24.4, 36.7, 123.6, 125.7, 127.2, 127.9, 128.2, 128.8, 129.0, 129.6, 132.2, 132.3, 132.5, 134.4, 140.1, 157.8, 166.2, 207.1. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 315 (60) [M]⁺, 210 (20) [M-PhCO]⁺, 105 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₁₈NO₂: 316.1332; найдено: 316.1332.

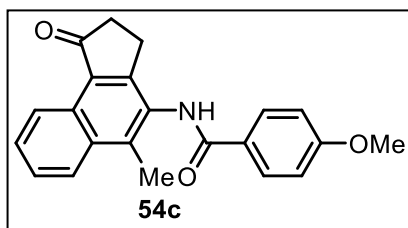
***N*-(5-Метил-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-4-ил)бензамид**



(54b). Диарилэтен: **6b**. Время облучения: 15 ч. Выход 52 мг (55%). Белые кристаллы, т. пл. 174-176 °С. ИК (CHCl₃), см⁻¹: 3340 (NH). ИК (KBr), см⁻¹: 2925, 1686, 1487, 1412, 1265, 1027, 706. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 2.60 (с, 3H), 2.83-2.87 (м, 2H), 3.38-3.43 (м, 2H), 7.52-7.60 (м, 3H), 7.60-7.64 (м, 1H), 7.73-7.79 (м, 1H), 8.04 (*J* = 7.6 Гц, 1H),

8.13 (*J* = 6.8 Гц, 2H), 8.20 (*J* = 8.5 Гц, 1H), 10.05 (с, 1H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 15.7, 23.8, 36.4, 124.7, 125.7, 126.1, 127.2, 127.7, 128.3, 128.5, 128.8, 129.8, 129.9, 131.9, 134.4, 137.1, 155.7, 165.8, 208.3. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 315 (10) [M]⁺, 210 (100) [M-PhCO]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₁₈NO₂: 316.1332; найдено: 316.1330.

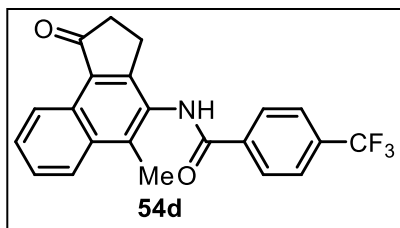
4-Метокси-*N*-(5-метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-4-



ил)бензамид (54c). Диарилэтен: **6l**. Время облучения: 4 ч. Выход 71 мг (69%). Желтые кристаллы, т. пл. 225-227 °С. ИК (KBr), см⁻¹: 3204 (NH), 1692, 1629, 1606, 1495, 1260, 1174. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 2.62 (с, 3H), 2.65-2.75 (м, 2H), 3.00-3.13 (м, 2H), 3.85 (с, 3H), 7.10 (д, *J* = 8.2

Гц, 2H), 7.60-7.78 (м, 2H), 8.06 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.20 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 9.11 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 10.13 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 15.0, 24.3, 36.7, 55.9, 114.2, 123.6, 125.6, 126.5, 127.2, 128.1, 128.7, 129.5, 130.1, 132.5, 140.0, 157.9, 162.5, 165.6, 207.0. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 345 (45) [M]⁺, 135 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₂₀NO₃: 346.1438; найдено: 346.1433.

***N*-(5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-4-ил)-4-**

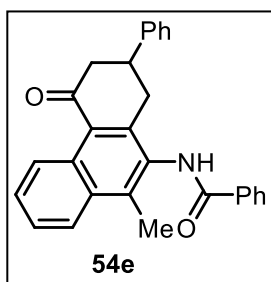


(трифторметил)-бензамид (54d). Диарилэтен: **6m**.

Время облучения: 8 ч. Выход 75 мг (65%). Т. пл. 305-307 °С. ИК (KBr), см⁻¹: 3231 (NH), 1698, 1648, 1522, 1499, 1327, 1163, 1118. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 2.64 (с, 3H), 2.69-2.80 (м, 2H), 3.02-3.16 (м, 2H), 7.62-7.80 (м, 2H), 7.90-

8.02 (м, 2H), 8.17-8.34 (м, 3H), 9.07-9.16 (м, 1H), 10.54 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 15.0, 24.3, 36.7, 123.6, 125.7, 126.0, 126.0, 127.3, 128.2, 128.9, 129.1, 129.7, 131.8, 132.4, 138.2, 140.0, 157.5, 165.1, 207.0. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 383 (40) [M]⁺, 210 (35), 173 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₁₇F₃NO₂: 384.1206; найдено: 384.1199.

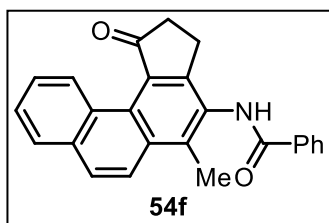
***N*-(10-Метил-5-оксо-7-фенил-5,6,7,8-тетрагидрофенантрен-9-ил)бензамид**



(54e). Диарилэтен: **20q**. Время облучения: 12 ч. Выход 83 мг (68%), Белые кристаллы. Т. пл. 259-261 °С. ИК (KBr), см⁻¹: 3233 (NH), 1665, 1637, 1503, 1485, 1287. ¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-d₆): δ = 2.61, 2.64 (с, 3H), 2.85-2.94 (м, 1H), 3.04-3.21 (м, 2H), 3.41-3.51 (м, 2H), 7.22 (т, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.29-7.34 (м, 2H), 7.35-7.39 (м, 2H), 7.51-7.56 (м, 2H), 7.58-7.62 (м, 1H), 7.62-7.67 (м, 1H), 7.68-7.72 (м, 1H),

8.04 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 8.21 (д, *J* = 8.3, 1H), 9.41 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H), 10.17, 10.23 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 15.3, 15.4, 34.4, 34.7, 47.0, 47.3, 125.3, 126.7, 127.1, 127.3, 128.0, 128.7, 129.0, 130.0, 132.0, 132.3, 132.6, 134.1, 139.5, 139.8, 144.1, 145.0, 166.1, 199.8. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 405 (100) [M]⁺, 300 (15) [M-PhCO]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₈H₂₄NO₂: 406.1802; найдено: 406.1803.

***N*-(5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*c*]фенантрен-4-ил)бензамид**

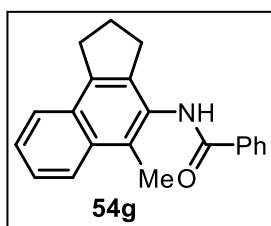


(54f). ДАЭ: **6q**. Время облучения: 4 ч. Выход 81 мг (74%), Белые кристаллы. Т. пл. 263-265 °С. ИК (KBr), см⁻¹: 3351 (NH), 1687, 1665, 1509, 1481, 1278. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 2.69 (с, 3H), 2.78-2.91 (м, 2H), 3.07-3.22 (м, 2H), 7.51-7.45 (м, 5H), 7.95-8.20 (м, 5H), 9.16 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H), 10.34 (с, 1H). ¹³C

ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 15.6, 23.9, 36.9, 123.4, 125.4, 127.7, 127.9, 128.1, 128.2, 128.4, 128.5, 129.0, 130.5, 132.1, 132.3, 133.0, 134.4, 140.2, 156.5, 166.2, 205.0. Масс-спектр (EI,

70 eV): m/z (%) = 365 (100) $[M]^+$, 260 (30) $[M-PhCO]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{25}H_{20}NO_2$: 366.1489; найдено: 366.1475.

***N*-(5-Метил-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-4-ил)бензамид (54g).**



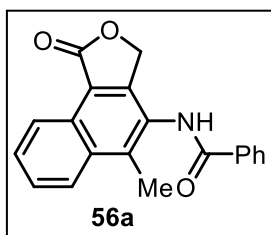
Диарилэтен: **30a**. Время облучения: 9 ч. Выход 45 мг (50%), Белые кристаллы. Т. пл. 243-245 °С. ИК (KBr), cm^{-1} : 3289 (NH), 1639, 1509, 1486, 1281. 1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.21-2.28 (м, 2H), 2.62 (с, 3H), 3.08 (т, J = 7.3 Гц, 2H), 3.32 (т, J = 7.4 Гц, 2H), 7.49-7.55 (м, 4H), 7.58-7.62 (м, 1H), 7.72 (с, 1H), 7.82 (д, J = 8.3 Гц, 1H), 7.99 (д, J = 7.3

Гц, 2H), 8.07 (д, J = 7.3 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.8, 24.0, 31.7, 32.4, 124.9, 125.1, 125.2, 125.6, 127.3, 128.8, 128.8, 129.6, 129.8, 131.8, 132.5, 134.6, 138.6, 138.9, 166.1.

Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 (40) $[M]^+$, 196 (60) $[M-PhCO]^+$, 180 (35), 105 (100).

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{21}H_{20}NO$: 302.1539; найдено: 302.1539.

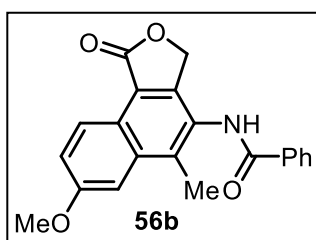
***N*-(5-Метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)-бензамид (56a).**



Диарилэтен: **55a**. Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 5 ч. Выход 142 мг (90%). Белые кристаллы, т. пл. 242-244 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 2.70 (с, 3H), 5.43 (с, 2H), 7.50-7.90 (м, 5H), 7.99-8.19 (м, 2H), 8.22-8.38 (м, 1H), 8.81-9.00 (м, 1H), 10.47 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 14.9, 69.0, 118.0, 123.0, 126.1,

127.7, 127.8, 128.3, 128.4, 128.8, 129.0, 132.4, 133.3, 134.1, 139.2, 148.3, 166.2, 171.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{20}H_{16}NO_3$ 318.1125, найдено 318.1125; Масс-спектр (EI) m/z (%) = 317 (100) $[M]^+$.

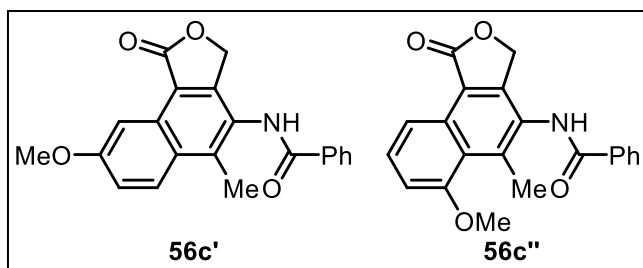
***N*-(7-Метокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид**



(56b). Диарилэтен: **55b**. Растворитель: дихлорметан. Выход 0.16 г (78%). Белое твердое вещество, т. пл. 173-174 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 2.66 (с, 3H), 3.98 (с, 3H), 5.37 (с, 2H), 7.47 (д, J = 9.1 Гц, 1H), 7.56-7.68 (м, 4H), 8.07 (д, J = 7.2 Гц, 2H), 8.79 (д, J = 9.0 Гц, 1H), 10.43 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 15.1,

55.8, 68.9, 105.6, 117.9, 120.5, 122.6, 124.5, 128.3 (2C), 128.8, 129.0 (2C), 132.4, 134.1, 135.1, 137.9, 145.5, 158.6, 166.1, 171.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{21}H_{18}NO_4$ 348.1230, найдено 348.1225; Масс-спектр (EI) m/z 347 (38) $[M]^+$, 105 (100), 77 (54).

***N*-(6-Метокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид и *N*-(8-метокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид**



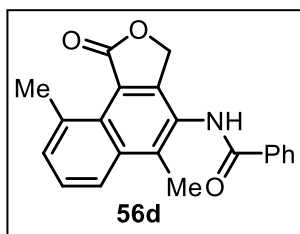
(56с'/56с''). Диарилэтен: **55с**.

Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 2 ч 50 мин. Выход 0.15 г (74%). Светло-коричневое твердое вещество т. пл. 167–170 °С.

Изомер **55с** (содержание 62%). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.65 (с, 3Н), 3.96 (с, 3Н), 5.39 (с, 2Н), 7.39 (дд, *J* = 9.3, 2.7, 1Н), 7.64 (м, 3Н), 8.06 (д, *J* = 7.7 Гц, 2Н), 8.23 (д, *J* = 9.4 Гц, 1Н), 8.28 (д, *J* = 2.6 Гц, 1Н), 10.36 (с, 1Н).

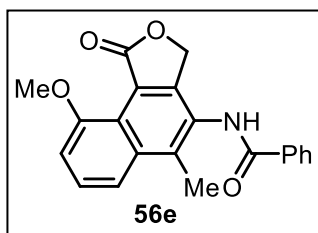
Изомер **55с''** (содержание 38%). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.83 (с, 3Н), 3.98 (с, 3Н), 5.37 (с, 2Н), 7.21 (д, *J* = 7.7 Гц, 1Н), 7.64 (м, 4Н), 8.06 (д, *J* = 7.7 Гц, 2Н), 8.54 (д, *J* = 8.2 Гц, 1Н), 10.36 (с, 1Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.9, 19.2, 55.8, 56.3, 68.5, 68.9, 102.1, 108.5, 115.1, 116.7, 117.5, 119.5, 125.4, 126.3, 127.9, 128.3, 128.4, 128.5, 128.9, 129.6, 129.8, 130.2, 132.4, 134.2, 139.5, 140.6, 148.6, 148.7, 158.7, 159.6, 166.0, 166.1, 171.3, 171.5; Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₁₈NO₄ 348.1230, найдено 348.1231; Масс-спектр (EI) *m/z* 347 (58) [M]⁺, 242 (13), 105 (100), 77 (54).

***N*-(5,9-Диметил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (**56d**).**



Диарилэтен: **55d**. Растворитель: дихлорметан. Выход 0.12 г (59%). Белое твердое вещество, т. пл. 241-244 °С. ИК (KBr) см⁻¹ 3232, 1767, 1648. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.66 (с, 3Н), 3.03 (с, 3Н), 5.37 (с, 2Н), 7.59–7.66 (м, 5Н), 8.06–8.09 (м, 2Н), 8.13–8.15 (м, 1Н), 10.42 (с, 1Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 15.5, 25.2, 67.8, 119.6, 124.3, 127.3, 128.1, 128.2, 128.3 (2С), 129.0 (2С), 131.8, 132.5, 134.1, 135.0, 135.5, 140.4, 150.1, 166.3, 170.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₁₈NO₃ 332.1281, найдено 332.1276. Масс-спектр (EI) *m/z* 331 (42) [M]⁺, 302 (8), 226 (13), 105 (100), 77 (54).

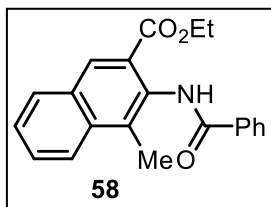
***N*-(9-Метокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид**



(56е). Диарилэтен: **55е**. Растворитель: дихлорметан. Выход 60 мг (31%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 183–185 °С. ИК (KBr) см⁻¹ 3277, 2926, 1765, 1741, 1648, 1508, 1485, 1273. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.64 (с, 3Н), 3.98 (с, 3Н), 5.32 (с, 2Н), 7.26 (д, *J* = 7.5 Гц, 1Н), 7.56–7.69 (м, 4Н), 7.82 (д, *J* = 8.3 Гц,

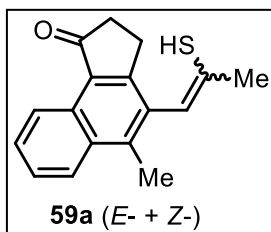
1H), 8.06 (д, $J = 6.6$ Гц, 2H), 10.39 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMCO-d_6): $\delta = 15.4, 56.2, 67.3, 109.3, 118.0, 127.9, 128.3$ (2С), 128.6, 128.8, 128.9, 129.0 (2С), 131.3, 132.4, 134.1, 135.7, 139.3, 149.3, 157.0, 166.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_4$ 348.1230, найдено 348.1229; Масс-спектр (EI) m/z 347 (54) $[\text{M}]$, 318 (46), 242 (33), 105 (100), 77 (92), 51 (21).

Этил 3-бензамидо-4-метил-2-нафтоат (58). Диарилэтен: **57**. Время облучения: 13 ч.



Выход 45 мг (45%), Белые кристаллы, т. пл. 75-76 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.42$ (т, $J = 7.0$ Гц, 3H), 2.62 (с, 3H), 4.40 (кв, $J = 7.0$ Гц, 2H), 7.49-7.60 (м, 4H), 7.63-7.70 (м, 1H), 7.92 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 8.05-8.16 (м, 3H), 8.47 (с, 1H), 10.32 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.2, 15.6, 61.6, 122.2, 124.7, 126.0, 127.6, 128.7, 129.6, 130.3, 130.9, 131.1, 131.5, 131.8, 134.6, 135.4, 165.4, 167.9$. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 333 (14) $[\text{M}]^+$, 228 (30) $[\text{M}-\text{PhCO}]^+$, 105 $[\text{PhCO}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_3$: 334.1438; найдено: 334.1442.

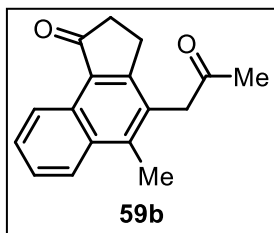
4-(2-Меркаптопроп-1-ен-1-ил)-5-метил-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-1-он (59а). Смесь *Z*- и *E*-изомеров в соотношении



65:35. ДАЭ: **6с**. Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 6 ч. Выход 70% (93 мг). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 97-100 °С. *Z*-изомер (содержание 65%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.31$ (с, 3H), 2.70 (с, 3H), 2.72-2.80 (м, 2H), 2.76 (с, 1H), 3.02-3.10 (м, 2H), 6.43 (с, 1H), 7.55-7.71 (м, 2H), 8.11 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 9.24 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 16.6, 25.5, 26.4, 36.7, 120.2, 124.3, 124.7, 126.5, 128.2, 128.8, 129.4, 132.2, 132.4, 133.3, 141.1, 158.4, 207.5$.

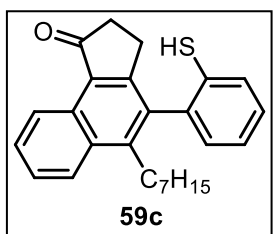
E-изомер (содержание 35%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.83$ (с, 3H), 2.66 (с, 3H), 2.72-2.80 (м, 2H), 2.95-3.02 (м, 2H), 3.10 (с, 1H), 6.58 (с, 1H), 7.55-7.71 (м, 2H), 8.09 (д, $J = 7.3$ Гц, 1H), 9.24 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 16.9, 22.5, 25.8, 36.7, 122.8, 124.2, 124.6, 126.6, 128.2, 128.6, 128.8, 132.1, 132.3, 133.3, 140.5, 158.3, 207.4$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{OS}$ 269.0995, найдено 269.0997; Масс-спектр (EI) m/z (%) = 268 (100) $[\text{M}]^+$, 253 (10) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

5-Метил-4-(2-оксопропил)-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-1-он (59b).



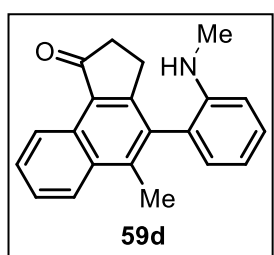
Диарилэтен: **6e**. Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 8 ч. Выход 87 мг (69%). Белое твердое вещество, т. пл. 155–157 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.29 (с, 3H), 2.65 (с, 3H), 2.71–2.85 (м, 2H), 2.96–3.11 (м, 2H), 4.02 (с, 2H), 7.55–7.73 (м, 2H), 8.10 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 9.25 (д, J = 8.0 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 16.1, 25.5, 29.8, 36.6, 44.8, 124.3 (2C), 126.7, 128.1, 128.2, 128.8, 129.5, 132.2, 141.3, 157.9, 204.9, 207.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2$ 253.1223, найдено 253.1225; Масс-спектр (EI) m/z (%) = 252 (45) $[\text{M}]^+$, 209 (100).

5-Гептил-4-(2-меркаптофенил)-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]-нафталин-1-он (59c).



Диарилэтен: **6f**. Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 7 ч. Выход 107 мг (55%). Желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.88 (т, J = 6.8 Гц, 3H), 1.13–1.40 (м, 8H), 1.51–1.78 (м, 2H), 2.68–3.11 (м, 6H), 3.17 (с, 1H), 7.18–7.37 (м, 3H), 7.46–7.49 (м, 1H), 7.62–7.75 (м, 2H), 8.17 (д, J = 8.3 Гц, 1H), 9.35 (д, J = 7.8 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.1, 22.6, 25.6, 28.7, 30.1, 30.5, 30.8, 31.6, 36.8, 124.6, 124.9, 125.7, 126.7, 128.5, 128.6, 128.8, 129.1, 129.8, 130.2, 131.6, 131.9, 135.1, 136.5, 146.0, 157.9, 207.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{OS}$ 389.1934, найдено 389.1935; m/z $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{S}$ 407.2039, найдено 407.2033; Масс-спектр (EI) m/z (%) = 388 (65) $[\text{M}]^+$, 247 (100).

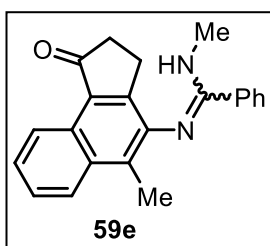
5-Метил-4-[2-(метиламино)фенил]-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-1-он (59d).



Диарилэтен: **6g**. Растворитель: толуол. Время облучения: 5 ч. Выход 116 мг (77%). Белое твердое вещество, т. пл. 180–183 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.55 (с, 3H), 2.66–2.85 (м, 4H), 2.80 (с, 3H), 6.81–6.94 (м, 2H), 7.02 (д, J = 7.3 Гц, 1H), 7.35–7.44 (м, 1H), 7.60–7.76 (м, 2H), 8.15 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 9.30 (д, J = 8.2 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 16.7, 25.7, 30.8, 36.7, 110.3, 117.4, 123.7, 124.4, 124.7, 126.6, 128.5, 129.1, 129.2, 129.6, 129.8, 132.3, 133.7, 142.0, 145.9, 159.1, 207.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}$ 302.1539, найдено 302.1537. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 301 (100) $[\text{M}]^+$, 286 (20) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

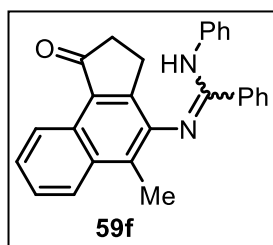
***N*-Метил-*N'*-(5-метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]-нафталин-4-ил)**

бензолкарбоксимидамид (59e). Диарилэтен: **6ч.** Растворитель: дихлорметан.



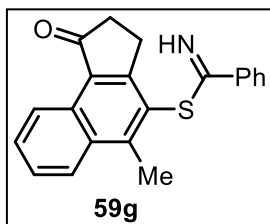
Время облучения: 5 ч. Выход 123 мг (75%). Белые кристаллы, т. пл. 165–167 °С. ^1H ЯМР (600 МГц, DMSO-d_6): δ = 2.39 (с, 3H), 2.57–2.66 (м, 2H), 2.69–2.83 (м, 1H), 2.96 (уш с, 3H), 2.90–3.02 (м, 1H), 7.14–7.35 (м, 6H), 7.40–7.54 (м, 2H), 7.84–7.95 (м, 1H), 8.90–9.01 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMSO-d_6): δ = 14.5, 25.0, 29.2, 36.9, 123.4, 124.2, 125.5, 125.7, 126.5, 127.8, 128.6, 128.7, 128.9, 129.8, 133.1, 136.0, 146.0, 154.9, 158.2, 207.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$ 329.1648, найдено 329.1651. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 328 (10) $[\text{M}]^+$, 313 (10) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 119 (100).

***N*-Фенил-*N'*-(5-метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]-нафт-4-ил) бензол**



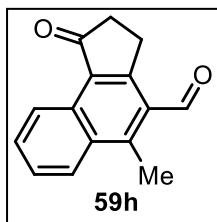
карбоксимидамид (59f). Диарилэтен: **6i.** Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 5 ч. Выход 119 мг (61%). Белые кристаллы, т. пл. 217–220 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 333 К): δ = 2.62 (с, 3H), 2.63–2.70 (м, 2H), 2.93–3.15 (м, 2H), 6.99–7.10 (м, 1H), 7.16–7.59 (м, 11H), 7.93–8.03 (м, 1H), 9.10–9.19 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 333 К): δ = 14.2, 24.6, 36.7, 123.6, 123.7, 124.2, 126.3, 126.7, 128.5, 128.9, 129.2, 129.6, 129.7, 130.0, 130.1, 133.1, 134.9, 153.0, 154.9, 206.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$ 391.1805, найдено 391.1799. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 390 (20) $[\text{M}]^+$, 298 (75) $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 77 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-4-ил бензимиодотиоат



(59g). Диарилэтен: **6j.** Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 5 ч. Выход 130 мг (79%). Желтое твердое вещество, т. пл. 136–138 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.75–2.88 (м, 2H), 2.99 (с, 3H), 3.14–3.26 (м, 2H), 7.50–7.89 (м, 5H), 8.15–8.30 (м, 3H), 9.33 (д, J = 8.4 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 18.0, 26.5, 36.6, 121.9, 124.7, 125.5, 127.5, 128.8, 130.3, 130.4, 131.4, 131.9, 132.4, 132.7, 135.8, 137.2, 151.5, 161.1, 206.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NOS}$ 332.1104, найдено 332.1107; Масс-спектр (EI) m/z (%) = 331 (5) $[\text{M}]^+$, 316 (10) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 228 (90) $[\text{M}-\text{PhCN}]^+$, 103 (100) $[\text{PhCN}]^+$.

5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-4-карбальдегид (59h).



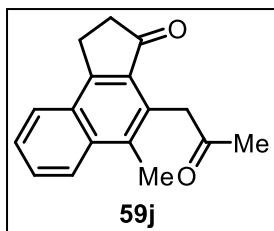
Диарилэтен: **6k**.

Метод 1: Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 15 ч. Выход 17 мг (15%).

Метод 2: Растворитель: толуол. Время облучения: 10 ч. Выход 80 мг (71%). Белый порошок, т. пл. 172–175 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ =

2.71–2.87 (м, 2H), 3.10 (с, 3H), 3.44–3.57 (м, 2H), 7.60–7.87 (м, 2H), 8.27 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 9.32 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 10.85 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.6, 26.4, 36.7, 124.5, 125.2, 127.4, 128.7, 129.7, 130.2, 131.2, 132.0, 148.2, 157.5, 191.8, 207.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₃O₂ 225.0910, найдено 225.0919. Масс-спектр (EI) *m/z* (%) = 224 (100) [M]⁺.

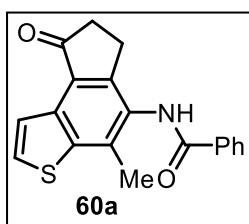
5-Метил-4-(2-оксопропил)-1,2-дигидро-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-он (59j).



Диарилэтен: **6d**. Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 20 ч. Выход 31 мг (25%). Желтое твердое вещество, т. пл. 150-151 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.35 (с, 3H), 2.57 (с, 3H), 2.75–2.86 (м, 2H), 3.34–3.44 (м, 2H), 4.55 (с, 2H), 7.58–7.75 (м, 2H), 8.07 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 8.14 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2,

23.4, 29.8, 36.6, 42.9, 124.7, 125.3, 126.3, 127.4, 129.4, 129.8, 132.0, 133.4, 135.7, 155.8, 206.1, 207.9; Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₇H₁₇O₂ 253.1223, найдено 253.1239; Масс-спектр (EI) *m/z* (%) = 252 (25) [M]⁺, 210 (100).

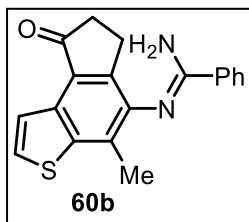
N-(4-Метил-8-оксо-7,8-дигидро-6*H*-индено[5,4-*b*]тиофен-5-ил)-бензамид (60a).



Диарилэтен: **6q**. Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 5 ч. Выход 136 мг (85%). Желтые кристаллы, т. пл. 264–266 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.55 (с, 3H), 2.66–2.82 (м, 2H), 3.00–3.20 (м, 2H), 7.50–7.71 (м, 3H), 7.96–8.19 (м, 4H), 10.25 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 17.4, 24.6, 36.5, 122.0, 128.1, 128.2, 129.0, 129.4,

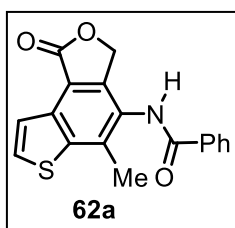
130.7, 132.3, 133.3, 134.5, 136.7, 141.2, 153.7, 166.2, 205.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+Na]⁺ вычислено для C₁₉H₁₅NO₂S 344.0716, найдено 344.0708. Масс-спектр (EI) *m/z* (%) = 321 (50) [M]⁺, 105 (100) [C₆H₅CO]⁺.

***N'*-(4-Метил-8-оксо-7,8-дигидро-6*H*-индено[5,4-*b*]тиофен-5-ил)бензимидамид**



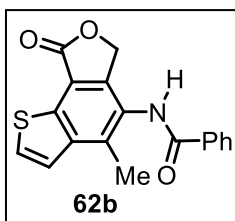
(60b). Диарилэтен: **6r**. Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 8 ч. Выход 74 мг (46%). Желтое твердое вещество, т. пл. 228-231 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.38 (с, 3H), 2.59-2.68 (м, 2H), 2.84-2.94 (м, 2H), 6.49 (уш с, 2H), 7.45-7.53 (м, 3H), 7.81 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.99 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 8.06 (д, *J* = 7.1 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 16.5, 24.5, 36.6, 122.0, 127.7 (2C), 128.3, 128.5 (2C), 129.2, 129.5, 130.0, 130.7, 136.0, 141.8, 143.5, 149.1, 154.8, 206.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₇N₂OS 321.1056; найдено 321.1067.

***N*-(5-Метил-1-оксо-1,3-дигидротиено[3,2-*e*]изобензофуран-4-ил)бензамид (62a).**



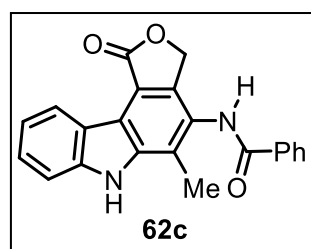
Диарилэтен: **61a**. Метод: А (дихлорметан). Время облучения: 11 ч. Выход 0.24 г (79%). Белые кристаллы, 219-221 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.61 (с, 3H), 5.42 (с, 2H), 7.53-7.68 (м, 3H), 7.95 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 8.06 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 8.17 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 10.36 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 17.3, 69.7, 117.3, 121.2, 127.1, 128.3 (2C), 129.0 (2C), 132.4, 132.9, 133.4, 134.1, 135.9, 142.6, 144.8, 166.0, 170.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₄NO₃S 324.0689; найдено 324.0696.

***N*-(4-Метил-8-оксо-6,8-дигидротиено[2,3-*e*]изобензофуран-5-ил)бензамид**



(62b). Диарилэтен: **61b**. Метод: А (дихлорметан). Время облучения: 4 ч. Выход 91 мг (91%). Белые кристаллы, 147-149 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.65 (с, 3H), 5.44 (с, 2H), 7.52-7.66 (м, 3H), 7.78 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 8.01 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 8.05 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 10.31 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 16.0, 70.4, 117.7, 123.4, 127.9, 128.3 (2C), 128.9 (2C), 129.7, 132.4, 132.5, 134.2, 137.3, 142.2, 143.8, 165.9, 170.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+Na]⁺ вычислено для C₁₈H₁₃NO₃S 346.0508; найдено 346.0507.

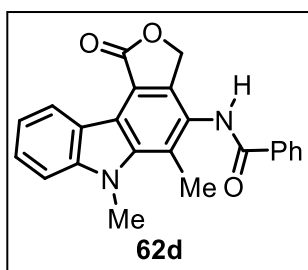
***N*-(5-Метил-1-оксо-3,6-дигидро-1*H*-фуоро[3,4-*c*]карбазол-4-ил)бензамид (62c).**



Диарилэтен: **61c**. Метод: А (дихлорметан). Время облучения: 8 ч. Выход 89 мг (89%). Белое твердое вещество, т. пл. > 300 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.64 (с, 3H), 5.46 (с, 2H), 7.29 (т, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.47-7.72 (м, 5H), 8.09 (д, *J* = 7.0 Гц, 2H), 8.86 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 10.34 (с, 1H), 10.85 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 13.7, 70.3, 112.0, 116.4, 116.7, 119.9, 121.4, 124.8, 125.7, 127.3, 127.6, 128.3 (2C),

129.0 (2C), 132.3, 134.3, 138.6, 140.6, 141.3, 165.9, 171.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{22}H_{17}N_2O_3$ 357.1234; найдено 357.1232.

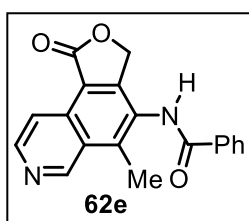
***N*-(5,6-Диметил-1-оксо-3,6-дигидро-1*H*-фууро[3,4-*c*]карбазол-4-ил)бензамид**



(62d). Диарилэтен: **61d**. Метод: А (дихлорметан). Время облучения: 7 ч. Выход 87 мг (87%). Белые кристаллы, 246-249 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 2.84 (с, 3H), 4.21 (с, 3H), 5.44 (с, 2H), 7.30 (т, J = 7.3 Гц, 1H), 7.51-7.76 (м, 5H), 8.09 (д, J = 6.9 Гц, 2H), 8.97 (д, J = 7.7 Гц, 1H), 10.33 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 15.0, 33.5, 70.1, 110.2, 116.8, 117.6, 120.0, 120.3, 124.8, 126.8, 127.5, 128.3 (2C),

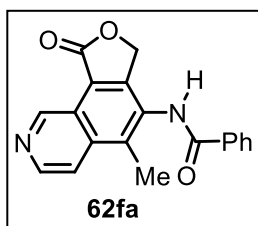
128.5, 129.0 (2C), 132.4, 134.3, 139.0, 140.8, 142.9, 166.0, 171.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{23}H_{19}N_2O_3$ 371.1390; найдено 371.1383. Вычислено для $C_{23}H_{18}N_2O_3$: С, 74.58; Н, 4.90; N, 7.56. найдено: С, 74.44; Н, 5.04; N, 7.48.

***N*-(5-Метил-1-оксо-1,3-дигидрофууро[3,4-*f*]изохинолин-4-ил)бензамид (62e).**



Диарилэтен: **61e**. Метод: А (дихлорметан). Время облучения: 3 ч. Выход 90 мг (90%). Белое твердое вещество, т. пл. 235-238 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.81 (с, 3H), 5.49 (с, 2H), 7.54-7.70 (м, 3H), 8.08 (д, J = 7.1 Гц, 2H), 8.59 (д, J = 5.4 Гц, 1H), 8.80 (д, J = 5.7 Гц, 1H), 9.72 (с, 1H), 10.54 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.2, 69.5, 115.5, 117.6, 128.1, 128.4 (2C), 129.0 (2C), 129.8, 130.5, 132.6, 133.9, 140.2, 145.8, 150.7, 152.5, 166.2, 170.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{19}H_{15}N_2O_3$ 319.1077; найдено 319.1090.

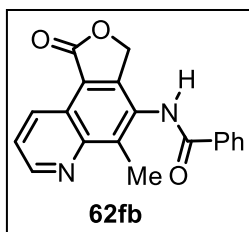
***N*-(5-Метил-1-оксо-1,3-дигидрофууро[3,4-*h*]изохинолин-4-ил)бензамид (62fa).**



Диарилэтен: **61f**. Метод: А (дихлорметан). Время облучения: 8 ч. Желтое твердое вещество, 35% Выход (35 мг); 212-213 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.69 (с, 3H), 5.52 (с, 2H), 7.54-7.73 (м, 3H), 8.09 (д, J = 6.8 Гц, 2H), 8.17 (д, J = 5.8 Гц, 1H), 8.78 (д, J = 5.8 Гц, 1H), 10.12 (с, 1H), 10.61 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.5, 69.9, 118.9,

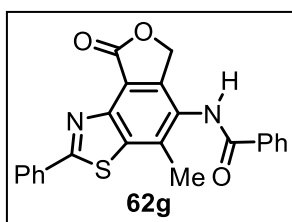
122.2, 128.4 (2C), 129.0 (2C), 129.1, 132.3, 132.6, 133.9, 136.5, 137.9, 145.2, 147.4, 149.4, 166.1, 170.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{19}H_{15}N_2O_3$ 319.1077; найдено 319.1050.

***N*-(5-Метил-1-оксо-1,3-дигидрофуро[3,4-*f*]хинолин-4-ил)бензамид (62fb).**



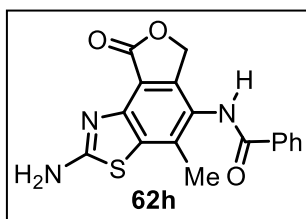
Диарилэтен: **61f**. Метод: А (дихлорметан). Время облучения: 8 ч. Желтое твердое вещество, 54% Выход (54 мг); т. пл. 195-198 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.81 (с, 3H), 5.48 (с, 2H), 7.55-7.69 (м, 3H), 7.80 (дд, *J* = 8.3, 4.2 Гц, 1H), 8.05-8.12 (м, 2H), 9.10-9.17 (м, 2H), 10.52 (с, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.9, 69.4, 117.8, 122.9, 123.7, 128.4 (2С), 129.0 (2С), 131.0, 131.5, 132.5, 134.0, 141.0, 147.6, 148.2, 151.2, 166.0, 170.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₅N₂O₃ 319.1077; найдено 319.1074.

***N*-(4-Метил-8-оксо-2-фенил-6,8-дигидроизобензофуоро[4,5-*d*]тиазол-5-ил) бензамид (62g).**



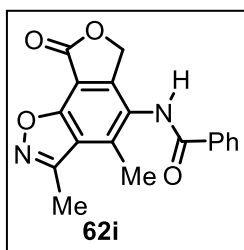
Диарилэтен: **61g**. Метод: А (дихлорметан с/без добавки ДАБЦО). Время облучения: 19 ч. Выход 35 мг (35%, без ДАБЦО), 90 мг (90% в присутствии 1 экв. ДАБЦО). Желтые кристаллы, т. пл. 245-248 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.62 (с, 3H), 5.44 (с, 2H), 7.53-7.66 (м, 6H), 8.09 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 8.14-8.20 (м, 2H), 10.57 (с, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 18.9, 69.1, 116.2, 127.9 (2С), 128.1, 128.4 (2С), 129.0 (2С), 129.9 (2С), 132.5 (2С), 132.8, 134.0, 135.9, 138.4, 146.8, 147.2, 166.0, 168.4, 171.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₃H₁₇N₂O₃S 401.0954; найдено 401.0941. Вычислено для C₂₃H₁₆N₂O₃S: С, 68.98; Н, 4.03; N, 7.00. найдено: С, 68.71; Н, 4.57; N, 6.89.

***N*-(2-Амино-4-метил-8-оксо-6,8-дигидроизобензофуоро[4,5-*d*]тиазол-5-ил) бензамид (62h).**



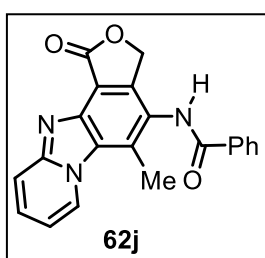
Диарилэтен: **61h**. Метод: А (дихлорметан, 1 экв. ДАБЦО, продукт выделялся фильтрованием реакционной смеси). Время реакции: 40 ч. Выход 44 мг (44%). Желтые кристаллы, т. пл. > 300 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.40 (с, 3H), 5.24 (с, 2H), 7.48-7.73 (м, 3H), 7.91-8.12 (м, 2H), 8.22 (с, 2H), 10.12 (с, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 18.7, 68.5, 123.3, 126.5, 128.2 (2С), 128.9 (2С), 129.1, 132.3, 134.2, 134.6, 144.2, 148.3, 165.9, 169.0, 170.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₇H₁₄N₃O₃S 340.0750; найдено 340.0750.

***N*-(3,4-Диметил-8-оксо-6,8-дигидроизобензофуоро[5,4-*d*]изоксазол-5-**



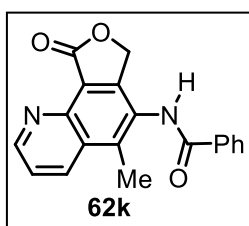
ил)бензамид (62i). Диарилэтен: **61i**. Метод: А (дихлорметан, 1 экв. ДАБЦО). Время реакции: 45 ч. Выход 77 мг (77%). Светло-желтое твердое вещество, т. пл. 224-225 °С. ¹Н ЯМР (600 МГц, CDCl₃): δ = 2.66 (с, 3H), 2.78 (с, 3H), 5.47 (с, 2H), 7.55-7.61 (м, 2H), 7.64-7.68 (м, 1H), 8.05 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 10.30 (с, 1H). ¹³С ЯМР (151 МГц, CDCl₃): δ = 12.4, 14.8, 70.3, 107.0, 123.6, 127.1, 128.3 (2С), 129.0 (2С), 132.5, 134.0, 139.9, 150.1, 156.3, 156.5, 166.1, 167.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₅N₂O₄ 323.1026; найдено 323.1020.

***N*-(5-Метил-1-оксо-1,3-дигидроизобензофуоро[4',5':4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-**



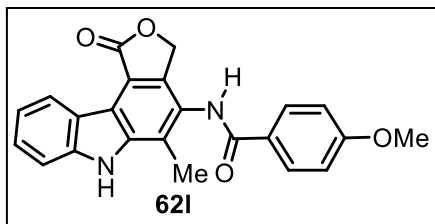
4-ил)бензамид (62j). Диарилэтен: **61j**. Метод: А (дихлорметан, 1 экв. ДАБЦО). Время реакции: 51 ч. Выход 60 мг (60%). Белое твердое вещество, т. пл. 284-286 °С. ¹Н ЯМР (600 МГц, CDCl₃): δ = 2.91 (с, 3H), 5.42 (с, 2H), 7.13-7.18 (м, 1H), 7.57-7.61 (м, 2H), 7.64-7.68 (м, 1H), 7.71-7.76 (м, 1H), 7.88 (д, *J* = 9.0 Гц, 1H), 8.10 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 9.24 (д, *J* = 6.8 Гц, 1H), 10.41 (с, 1H). ¹³С ЯМР (151 МГц, CDCl₃): δ = 15.1, 69.1, 111.7, 112.4, 117.9, 123.4, 128.3 (2С), 129.0 (2С), 129.3, 129.6, 130.2, 131.5, 132.4, 134.2, 139.6, 145.9, 150.9, 166.3, 169.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+Na]⁺ вычислено для C₂₁H₁₅N₃O₃ 380.1006; найдено 380.1001.

***N*-(5-Метил-9-оксо-7,9-дигидрофуоро[3,4-*h*]хинолин-6-ил)бензамид (62k).**



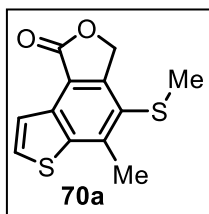
Диарилэтен: **61k**. Метод: А (метанол, 1 экв. ДАБЦО). Время реакции: 16 ч. Выход 37 мг (37%). Серое твердое вещество, т. пл. 210-212 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.70 (с, 3H), 5.42 (с, 2H), 7.60 (т, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.67 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.77 (дд, *J* = 8.6, 4.2 Гц, 1H), 8.08 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 8.75 (дд, *J* = 8.6, 1.6 Гц, 1H), 9.12 (дд, *J* = 4.2, 1.6 Гц, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.6, 68.1, 118.9, 122.7, 128.3 (2С), 128.6, 128.9 (2С), 129.0, 132.5, 134.0, 134.6, 140.1, 143.2, 152.1, 152.2, 166.2, 168.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₅N₂O₃ 319.1077; найдено 319.1077.

4-Метокси-*N*-(5-метил-1-оксо-3,6-дигидро-1*H*-фуоро[3,4-*c*]карбазол-4-



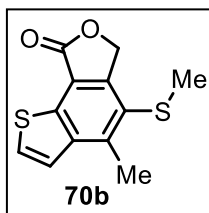
ил)бензамид (**62I**). Выход 0.75 г (75%). Белое твердое вещество, т. пл. > 300 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6): δ = 2.61 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 5.43 (с, 2H), 7.11 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 7.28 (т, J = 7.4 Гц, 1H), 7.52 (т, J = 7.4 Гц, 1H), 7.64 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 8.06 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 8.84 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 10.16 (с, 1H), 11.82 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6): δ = 13.7, 55.9, 70.3, 111.9, 114.2 (2C), 116.3, 116.6, 119.9, 121.4, 124.8, 125.6, 126.4, 127.2, 127.9, 130.2 (2C), 138.6, 140.6, 141.2, 162.6, 165.3, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4$ 387.1339; найдено 387.1338.

5-Метил-4-(метилтио)тиено[3,2-*e*]изобензофуран-1(3*H*)-он (**70a**). Диарилэтен:



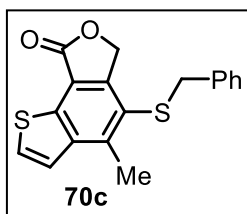
63a или **63b**. Метод: В. Время реакции: 8 ч. Выход 77 мг (85% из **63b**), 24 мг (27%, из **63a**). Желтое твердое вещество, т. пл. 193-196 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.36 (с, 3H), 2.92 (с, 3H), 5.44 (с, 2H), 7.78 (д, J = 5.4 Гц, 1H), 8.06 (д, J = 5.4 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 19.0 (2C), 70.1, 118.0, 122.0, 124.4, 131.6, 135.4, 142.9, 143.2, 150.3, 170.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}_2$ 251.0195; найдено 251.0194.

4-Метил-5-(метилтио)тиено[2,3-*e*]изобензофуран-8(6*H*)-он (**70b**). Диарилэтен:



63d. Метод: В. Время реакции: 8 ч. Выход 58 мг (78%). Желтое твердое вещество, т. пл. 195-197 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6): δ = 2.34 (с, 3H), 2.87 (с, 3H), 5.54 (с, 2H), 7.72 (д, J = 5.4 Гц, 1H), 7.96 (д, J = 5.4 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6): δ = 18.0, 18.6, 71.1, 117.9, 123.6, 125.5, 129.5, 134.6, 142.0, 144.6, 150.1, 170.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}_2$ 251.0195; найдено 251.0198. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$: С, 57.57; Н, 4.03. найдено: С, 58.98; Н, 4.10.

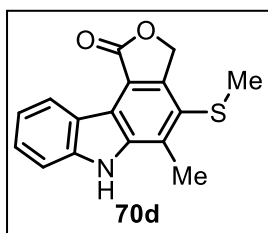
5-(Бензилтио)-4-метилтиено[2,3-*e*]изобензофуран-8(6*H*)-он (**70c**). Диарилэтен:



63d. Метод: В. Время реакции: 8 ч. Выход 78 мг (81%). Желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.86 (с, 3H), 3.86 (с, 2H), 4.87 (с, 2H), 6.88-6.97 (м, 2H), 7.13-7.23 (м, 3H), 7.55 (д, J = 5.5 Гц, 1H), 7.67 (д, J = 5.5 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 17.7, 40.4, 70.7, 118.2, 122.4, 122.5, 127.5, 128.5 (3C), 128.6 (2C), 135.8, 137.9, 141.9, 145.6, 150.7, 170.5.

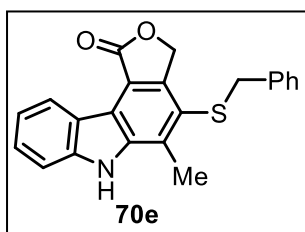
Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{S}_2$ 327.0508; найдено 327.0514.

5-Метил-4-(метилтио)-3,6-дигидро-1H-фууро[3,4-с]карбазол-1-он (70d).



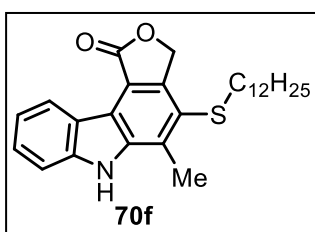
Диарилэтен: **63e**. Метод: В. Время реакции: 8 ч. Выход 54 мг (71%). Желтое твердое вещество, т. пл. 265-268 °С. ^1H ЯМР (600 МГц, DMCO-d_6): δ = 2.36 (с, 3H), 2.86 (с, 3H), 5.56 (с, 2H), 7.23-7.29 (м, 1H), 7.49-7.54 (м, 1H), 7.62 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 8.80 (д, J = 8.0 Гц, 1H), 11.80 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, DMCO-d_6): δ = 15.7, 18.9, 71.0, 112.0, 117.0, 117.9, 120.0, 121.2, 124.9, 125.0, 127.7, 132.7, 140.3, 141.3, 145.0, 172.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}$ 284.0740; найдено 284.0747.

4-(Бензилтио)-5-метил-3,6-дигидро-1H-фууро[3,4-с]карбазол-1-он (70e).



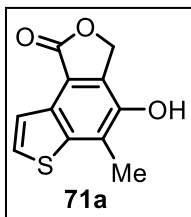
Диарилэтен: **63e**. Метод: В. Время реакции: 8 ч. Выход 62 мг (64%). Желтое твердое вещество, т. пл. 217-218 °С (с разл.). ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6): δ = 2.65 (с, 3H), 3.98 (с, 2H), 5.12 (с, 2H), 6.96-7.01 (м, 2H), 7.15-7.18 (м, 3H), 7.23-7.29 (м, 1H), 7.49-7.54 (м, 1H), 7.62 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 8.79 (д, J = 8.0 Гц, 1H), 11.76 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMCO-d_6): δ = 15.5, 39.7, 71.0, 112.1, 120.0, 121.1, 122.0, 125.0, 127.5, 127.8, 128.2, 128.6 (2C), 129.3 (2C), 130.5, 134.1, 138.7, 140.1, 141.3, 146.2, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}$ 360.1053; найдено 360.1044.

4-(Додецилтио)-5-метил-3,6-дигидро-1H-фууро[3,4-с]карбазол-1-он (70f).



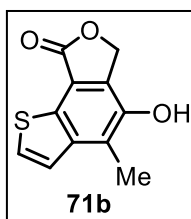
Диарилэтен: **63e**. Метод: В. Время реакции: 8 ч. Выход 55 мг (47%). Желтое твердое вещество, т. пл. 200-203 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{CDCl}_3+\text{DMCO-d}_6$): δ = 0.81 (т, J = 6.6 Гц, 3H), 1.13-1.34 (м, 18H), 1.42-1.52 (м, 2H), 2.72 (т, J = 7.1 Гц, 2H), 2.84 (с, 3H), 5.42 (м, 2H), 7.13-7.20 (м, 1H), 7.38-7.45 (м, 1H), 7.54 (д, J = 8.1 Гц, 1H), 8.80 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 11.45 (уш с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{CDCl}_3+\text{DMCO-d}_6$): δ = 14.3, 15.8, 22.6, 28.6, 29.0, 29.2, 29.4 (2C), 29.5 (2C), 30.0, 31.8, 35.9, 70.9, 111.7, 117.1, 118.2, 119.6, 121.3, 123.3, 125.1, 127.3, 132.8, 140.4, 141.2, 144.8, 171.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{NO}_2\text{S}$ 438.2461; найдено 438.2456.

4-Гидрокси-5-метилтиено[3,2-*e*]изобензофуран-1(3*H*)-он (71a). Диарилэтен: **64a**.



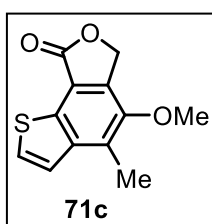
Метод: А (ДМФА). Время реакции: 25 ч. Выход 27 мг (32%). Желтое твердое вещество, т. пл. 267-269 °С (с разл.). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.47 (с, 3H), 5.38 (с, 2H), 7.76 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.83 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 9.90 (с, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 14.9, 69.0, 117.3, 120.9, 124.1, 128.4, 128.8, 135.4, 143.5, 146.2, 179.8. Масс-спектр (EI) *m/z* (%) = 220 (100) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₁H₉O₃S 221.0267; найдено 221.0271.

5-Гидрокси-4-метилтиено[2,3-*e*]изобензофуран-8(6*H*)-он (71b). Диарилэтен: **64b**.



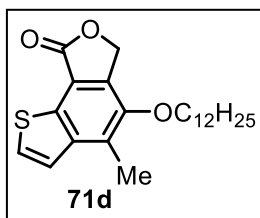
Метод: А (ДМФА). Время реакции: 25 ч. Выход 45 мг (54%). Желтое твердое вещество, т. пл. 229-232 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.53 (с, 3H), 5.43 (с, 2H), 7.58 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.86 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 9.66 (с, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 13.6, 69.6, 117.6, 122.6, 125.6, 126.0, 129.0, 134.8, 142.8, 146.8, 170.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₁H₉O₃S 221.0267; найдено 221.0276.

5-Метокси-4-метилтиено[2,3-*e*]изобензофуран-8(6*H*)-он (71c). Диарилэтен: **64b**.



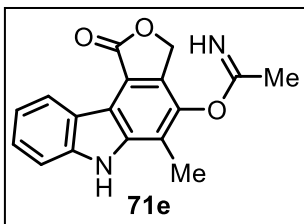
Метод: В (алкилирующий агент был добавлен после завершения фотореакции). Время реакции: 25 + 12 ч (без облучения). Выход 31 мг (35%). Светло-серое твердое вещество. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.65 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 5.50 (с, 2H), 7.48 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.65 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.4, 60.5, 68.7, 118.7, 121.7, 128.9, 130.5, 131.3, 136.7, 142.8, 149.5, 170.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₂H₁₁O₃S 235.0423; найдено 235.0428.

5-(Додецилокси)-4-метилтиено[2,3-*e*]изобензофуран-8(6*H*)-он (71d). Диарилэтен: **64b**.



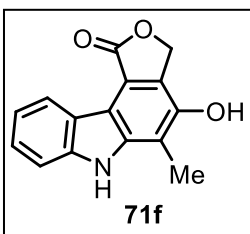
Метод: В (алкилирующий агент был добавлен после завершения фотореакции). Время реакции: 25 + 12 ч (без облучения). Выход 50 мг (34%). Желтое твердое вещество, т. пл. 75-78 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.90 (т, *J* = 6.1 Гц, 3H), 1.25-1.37 (м, 16H), 1.45-1.55 (м, 2H), 1.78-1.88 (м, 2H), 2.64 (с, 3H), 3.98 (т, *J* = 6.4 Гц, 3H), 5.46 (с, 2H), 7.47 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.64 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.6, 14.1, 22.7, 26.0, 29.3, 29.4, 29.6 (4C), 30.3, 31.9, 68.9, 73.5, 118.6, 121.7, 128.8, 130.3, 131.4, 137.1, 142.8, 148.7, 170.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₃H₃₃O₃S 389.2145; найдено 389.2136.

5-Метил-1-оксо-3,6-дигидро-1H-фууро[3,4-с]карбазол-4-ил ацетимидат (71e).



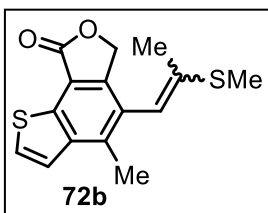
Диарилэтен: **64c**. Метод: А (ДМФА, 3 экв. ДАБЦО). Время реакции: 7 ч. Выход 50 мг (50%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. >300 °С (с разл.). ¹Н ЯМР (600 МГц, ДМСО-d₆): δ = 2.16 (с, 3H), 2.58 (с, 3H), 5.37 (с, 2H), 7.24-7.28 (м, 1H), 7.48-7.52 (м, 1H), 7.63 (д, J = 8.1 Гц, 1H), 8.82 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 9.85 (с, 1H), 11.75 (с, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 13.6, 23.2, 70.4, 111.9, 116.0, 116.6, 119.8, 121.4, 124.5, 124.7, 127.1, 127.7, 138.0, 140.5, 141.2, 168.8, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₇H₁₅N₂O₃ 295.1077; найдено 295.1074.

4-Гидрокси-5-метил-3,6-дигидро-1H-фууро[3,4-с]карбазол-1-он (71f).



Диарилэтен: **64c**. Метод: А (ДМФА, 3 экв. ДАБЦО). Время реакции: 7 ч. Выход 25 мг (29%). Светло-оранжевое твердое вещество, т. пл. 295-298 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ = 2.52 (с, 3H), 5.44 (с, 2H), 7.13-7.21 (м, 1H), 7.34-7.43 (м, 1H), 7.53 (д, J = 8.1 Гц, 1H), 8.69 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 9.61 (с, 1H), 11.44 (с, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 11.3, 69.6, 111.4, 116.4, 113.8, 116.8, 119.4, 122.0, 123.9, 125.7, 129.2, 140.7, 141.8, 147.1, 172.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₂NO₃ 254.0812; найдено 254.0811.

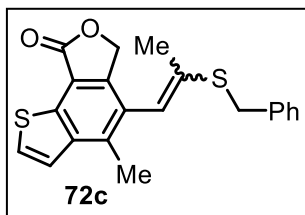
4-Метил-5-(2-(метилтио)проп-1-ен-1-ил)тиено[2,3-е]изобензофуран-8(6H)-он



(**72b**). Диарилэтен: **65b**. Метод: В. Время реакции: 8 ч. Выделен в виде смеси E- и Z-изомеров в соотношении ≈ 2:1. Выход 95 мг (90%). Желтое твердое вещество, т. пл. 154-157 °С.

Изомер 1. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃+ДМСО-d₆): δ = 1.36 (с, 3H), 2.03 (с, 3H), 2.20 (с, 3H), 4.81 (с, 2H), 5.65 (с, 1H), 7.13-7.19 (м, 1H), 7.24-7.31 (м, 1H).
Изомер 2. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃+ДМСО-d₆): δ = 1.82 (с, 3H), 1.87 (с, 3H), 2.18 (с, 3H), 4.93 (с, 2H), 5.98 (с, 1H), 7.13-7.19 (м, 1H), 7.24-7.31 (м, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃+ДМСО-d₆): δ = 13.4, 14.5, 16.9, 17.0, 18.8, 22.5, 113.3, 116.8, 116.9, 118.6, 122.1, 127.2, 127.4, 127.6, 133.0, 133.2, 138.2, 138.3, 138.7, 139.4, 141.0, 141.2, 144.5, 144.7, 170.3, 170.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₅O₂S₂ 291.0508; найдено 291.0506.

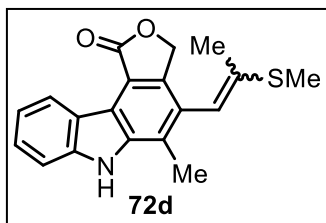
5-(2-(Бензилтио)проп-1-ен-1-ил)-4-метилтиено[2,3-*e*]изобензофуран-8(6*H*)-он



(72c). Диарилэтен: **65b**. Метод: В. Время реакции: 8 ч. Выделен в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении \approx 93:7. Выход 73 мг (55%). Желтое твердое вещество, т. пл. 190-193 °С. *Основной изомер.* ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.33 (с, 3H), 2.55 (с, 3H), 3.90

(с, 2H), 5.05 (с, 2H), 6.40 (с, 1H), 7.16-7.30 (м, 5H), 7.52 (д, J = 5.4 Гц, 1H), 7.61 (д, J = 5.4 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 17.2, 17.3, 19.2, 23.6, 35.2, 36.1, 70.1, 70.4, 119.1, 121.8, 122.1 (2C), 127.3, 127.4, 127.8, 128.1, 128.5, 128.6, 128.7, 133.8, 136.7, 137.3, 137.7, 138.0, 138.2, 138.5, 141.3, 141.5, 144.8, 170.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S}_2$ 367.0821; найдено 367.0828.

5-Метил-4-(2-(метилтио)проп-1-ен-1-ил)-3,6-дигидро-1*H*-фуоро[3,4-*c*]карбазол-1-он (72d).

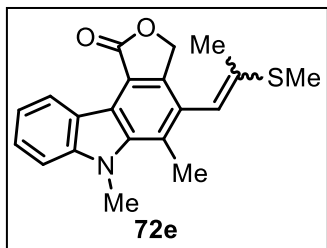


1-он (72d). Диарилэтен: **65c**. Метод: В. Время реакции: 10 ч. Выделен в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении \approx 52:48. Выход 95 мг (91%). Желтое твердое вещество, т. пл. 271-274 °С. *Изомер 1.* ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6): δ = 2.21 (с, 3H), 2.42

(с, 3H), 2.53 (с, 3H), 5.33 (с, 2H), 6.42 (с, 1H), 7.18-7.30 (м, 1H), 7.44-7.53 (м, 1H), 7.55-7.65 (м, 1H), 8.75-8.85 (м, 1H), 11.65 (с, 1H).

Изомер 2. ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6): δ = 1.72 (с, 3H), 2.21 (с, 3H), 2.53 (с, 3H), 5.26 (с, 2H), 6.12 (с, 1H), 7.18-7.30 (м, 1H), 7.44-7.53 (м, 1H), 7.55-7.65 (м, 1H), 8.75-8.85 (м, 1H), 11.65 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMSO-d_6): δ = 13.2, 14.3, 14.7, 14.8, 19.0, 22.5, 70.3, 70.5, 111.4, 114.4, 115.7, 115.8, 116.0, 116.2, 119.1, 119.3, 121.0, 124.2, 126.3, 126.4, 126.6, 127.6 (2C), 138.4 (2C), 139.7, 139.8, 140.2, 140.5, 171.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}$ 324.1053; найдено 324.1056. Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$: С, 70.56; Н, 5.30; N, 4.33. найдено: С, 69.53; Н, 5.85; N, 4.04.

5,6-Диметил-4-(2-(метилтио)проп-1-ен-1-ил)-3,6-дигидро-1H-фуоро[3,4-с]



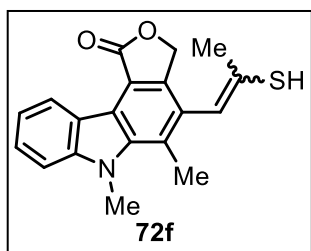
карбазол-1-он (72e). Диарилэтен: **65d**. Метод: В. Время реакции: 8 ч. Выделен в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении \approx 63:37. Выход 84 мг (81%). Желтое твердое вещество, т. пл. 205-207 °С.

Изомер 1. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.73 (с, 3H), 2.46 (с, 3H), 2.75 (с, 3H), 4.13 (с, 3H), 4.99 (с, 2H), 5.94 (с, 1H), 7.30-7.41 (м, 2H), 7.49-7.58 (м, 1H), 9.09 (д, J = 7.9 Гц, 1H).

Изомер 2. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.18 (с, 3H), 2.26 (с, 3H), 2.78 (с, 3H), 4.11 (с, 3H), 5.17 (с, 2H), 6.28 (с, 1H), 7.30-7.41 (м, 2H), 7.49-7.58 (м, 1H), 9.10 (д, J = 7.9 Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.9, 15.0, 16.7, 16.8, 19.0, 22.8, 33.1, 70.1, 70.4, 108.4, 108.5, 114.9, 116.7, 118.7, 119.7, 119.8, 120.1, 121.0, 121.1, 125.7 (2C), 126.4, 126.8, 126.9, 128.6, 128.9, 138.4, 139.1, 139.7, 139.8, 140.6, 142.4, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$ 338.1209; найдено 338.1197.

4-(2-Меркаптопроп-1-ен-1-ил)-5,6-диметил-3,6-дигидро-1H-фуоро[3,4-с]



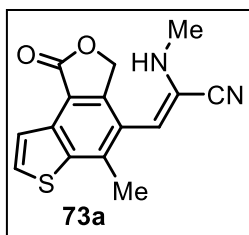
с]карбазол-1-он (72f). Диарилэтен: **65d**. Метод: А (дихлорметан). Время реакции: 14 ч. Выделен в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении \approx 81:19. Выход 52 мг (52%). Серое твердое вещество, т. пл. 174-176 °С.

Изомер 1. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.25 (с, 3H), 2.75 (с, 3H), 4.07 (с, 3H), 5.10 (с, 2H), 6.21 (с, 1H), 7.24-7.40 (м, 2H), 7.47-7.57 (м, 1H), 9.06 (д, J = 7.8 Гц, 1H).

Изомер 2. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.80 (с, 3H), 2.75 (с, 3H), 4.07 (с, 3H), 5.00 (с, 2H), 6.32 (с, 1H), 7.24-7.40 (м, 2H), 7.47-7.57 (м, 1H), 9.06 (д, J = 7.8 Гц, 1H).

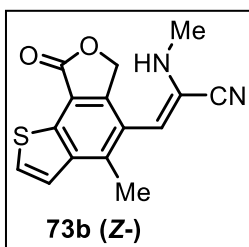
^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 16.5, 16.8, 22.3, 26.4, 33.0, 70.1, 70.3, 108.5, 117.0, 119.0, 119.2, 119.8, 120.9, 125.6, 126.6, 127.0, 128.5, 132.5, 134.1, 139.5, 140.4, 142.4, 172.0. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 323 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ 346.0872; найдено 346.0867.

(Z)-3-(5-Метил-1-оксо-1,3-дигидроотиено[3,2-*e*]изобензофуран-4-ил)-2-



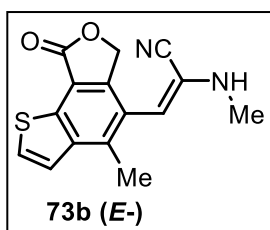
(метиламино)акрилонитрил (73a). Диарилэтен: **66a**. Метод: А (дихлорметан / *N*-метилпирролидон 9:1). Время реакции: 7 ч. Выход 67 мг (67%). Желтое твердое вещество, т. пл. 196-199 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.57 (с, 3H), 2.67 (д, *J* = 4.8 Гц, 3H), 5.32 (с, 2H), 5.52-5.57 (м, 1H), 6.00 (с, 1H), 7.91 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 8.13 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 19.0, 32.3, 70.3, 104.9, 116.7, 120.7, 121.2, 123.6, 124.0, 131.7, 132.5, 137.5, 138.4, 146.7, 169.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₃N₂O₂S 285.0692; найдено 285.0696.

(Z)-3-(4-Метил-8-оксо-6,8-дигидроотиено[2,3-*e*]изобензофуран-5-ил)-2-



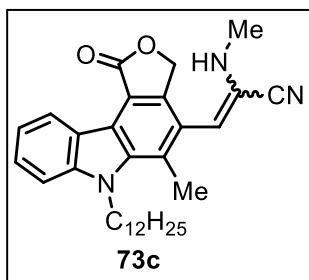
(метиламино)акрилонитрил (73b, Z-изомер). Диарилэтен: **66b**. Метод: А (дихлорметан / *N*-метилпирролидон 9:1). Время реакции: 7 ч. Выход 47 мг (47%). Желтое твердое вещество, т. пл. 212-215 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.62 (с, 3H), 2.66 (д, *J* = 4.8 Гц, 3H), 5.36 (с, 2H), 5.45-5.49 (м, 1H), 6.01 (с, 1H), 7.77 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.97 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 17.9, 32.3, 71.0, 105.4, 116.8, 117.2, 123.4 (2C), 124.7, 129.1, 133.4, 139.1, 141.7, 145.7, 170.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₃N₂O₂S 285.0692; найдено 285.0690.

(E)-3-(4-Метил-8-оксо-6,8-дигидроотиено[2,3-*e*]изобензофуран-5-ил)-2-



(метиламино)акрилонитрил (73b, E-изомер). Диарилэтен: **66b**. Метод: А (дихлорметан / *N*-метилпирролидон 9:1). Время реакции: 7 ч. Выход 44 мг (44%). Желтое твердое вещество, т. пл. 203-205 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.69 (с, 3H), 2.73 (д, *J* = 4.9 Гц, 3H), 5.26 (с, 2H), 5.86 (с, 1H), 6.54 (кв, *J* = 4.9 Гц, 1H), 7.76 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.99 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 18.1, 30.9, 70.8, 102.2, 116.2, 117.1, 123.5, 124.9, 126.5, 129.3, 133.0, 139.3, 141.9, 146.6, 170.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₃N₂O₂S 285.0692; найдено 285.0698.

3-(6-Додецил-5-метил-1-оксо-3,6-дигидро-1H-фуоро[3,4-с]карбазол-4-ил)-2-



(метиламино)акрилонитрил (**73c**). Диарилэтен: **66c**. Метод:

А (ДМФА, 2 экв. ДАБЦО, 2 экв. имидазола). Время реакции: 6 ч.

Выделены два изомера (*E*- и *Z*-) в соотношении 52:48.

Изомер 1. Выход 32 мг (32%). Желтое аморфное вещество. ¹H

ЯМР (300 МГц, CDCl₃+DMCO-d₆): δ = 0.83 (т, *J* = 6.4, 3H), 1.15-1.30

(м, 18H), 1.64-1.79 (м, 2H), 2.50 (с, 3H), 2.74 (с, 3H), 4.52-4.62 (м,

2H), 5.30 (с, 2H), 5.74 (с, 1H), 7.19-7.26 (м, 1H), 7.45-7.53 (м, 1H), 7.58 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H),

8.96 (д, *J* = 7.7 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃+DMCO-d₆): δ = 14.2, 17.1, 22.5, 26.5, 29.1

(2C), 29.3, 29.4 (3C), 30.6 (2C), 31.7, 45.3, 70.3, 102.6, 109.8, 110.0, 115.8, 119.9, 121.0,

125.1, 127.2, 127.3, 127.7, 140.0, 141.3, 142.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)

m/z [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₄₀N₃O₂ 486.3115; найдено 486.3105.

Изомер 2. Выход 30 мг (30%). Желтое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, DMCO-d₆):

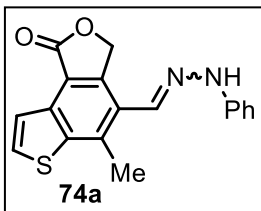
δ = 0.85 (т, *J* = 6.4 Гц, 3H), 1.14-1.31 (м, 18H), 1.67-1.85 (м, 2H), 2.66 (с, 3H), 2.75 (с, 3H),

4.54-4.63 (м, 2H), 5.29 (с, 2H), 5.94 (с, 1H), 7.21-7.28 (м, 1H), 7.48-7.55 (м, 1H), 7.62 (д, *J* =

8.1 Гц, 1H), 8.98 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺

вычислено для C₃₁H₄₀N₃O₂ 486.3115; найдено 486.3105.

5-Метил-4-((2-фенилгидразоно)метил)тиено[3,2-е]изобензофуран-1(3H)-он



(**74a**). Диарилэтен: **67a**. Метод: С (толуол). Время реакции: 34 ч.

Выход 40 мг (40%). Светло-зеленое твердое вещество, т. пл. 245-

246 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, DMCO-d₆): δ = 2.74 (с, 3H), 5.64 (с, 2H), 6.78-

6.85 (м, 1H), 7.06 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.26-7.33 (м, 2H), 7.91 (д, *J* = 5.4

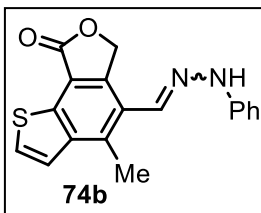
Гц, 1H), 8.11 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 8.39 (с, 1H), 10.70 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, DMCO-d₆): δ =

18.3, 72.9, 112.6 (2C), 117.8, 119.8, 121.6, 124.8, 129.8 (2C), 132.5, 133.5, 133.8, 135.0,

142.9, 144.0, 145.1, 170.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺

вычислено для C₁₈H₁₅N₂O₂S 323.0849; найдено 323.0833.

4-Метил-5-((2-фенилгидразоно)метил)тиено[2,3-е]изобензофуран-8(6H)-он



(**74b**). Диарилэтен: **67b**. Метод: С (толуол). Время реакции: 33 ч.

Выход 70 мг (70%). Желтое твердое вещество, т. пл. 225-226 °С. ¹H

ЯМР (300 МГц, DMCO-d₆): δ = 2.76 (с, 3H), 5.63 (с, 2H), 6.77-6.90 (м,

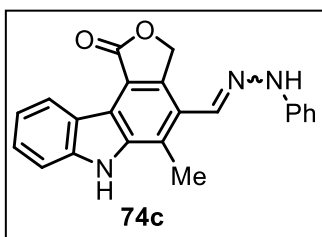
1H), 6.99-7.14 (м, 2H), 7.24-7.37 (м, 2H), 7.69-7.82 (м, 1H), 7.86-7.97

(м, 1H), 8.39 (с, 1H), 10.59 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, DMCO-d₆): δ = 16.8, 73.6, 112.5 (2C),

118.3, 119.7, 123.4, 125.8, 129.3, 129.8 (2C), 132.9, 134.4, 136.6, 142.1, 143.0, 145.2, 170.6.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{18}H_{15}N_2O_2S$ 323.1; найдено 323.1.

5-Метил-4-((2-фенилгидразоно)метил)-3,6-дигидро-1H-фууро[3,4-с]карбазол-1-

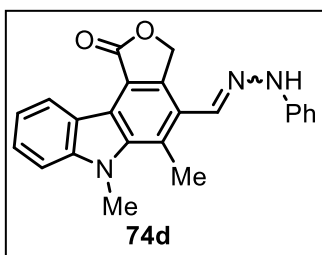


он (74c). Диарилэтен: 67c. Метод: С (ДМФА, 1 экв. ДАБЦО).

Время реакции: 56 ч. Выход 73 мг (73%). Зеленое твердое вещество, т. пл. 275-277 °С (с разл.). 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 2.75 (с, 3H), 5.61 (с, 2H), 6.76-6.86 (м, 1H), 7.08 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 7.17-7.37 (м, 3H), 7.40-7.49 (м, 1H), 7.60 (д, J = 8.0 Гц, 1H),

8.46 (с, 1H), 8.82 (д, J = 7.6 Гц, 1H), 10.79 (с, 1H), 11.87 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 14.2, 73.5, 111.8, 112.5, 119.4, 119.7, 121.6, 124.8, 124.9, 125.2, 127.0, 128.7 (4C), 129.7, 134.8, 137.9, 140.4, 141.4, 145.4, 172.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{22}H_{18}N_3O_2$ 356.1394; найдено 356.1371.

5,6-Диметил-4-((2-фенилгидразоно)метил)-3,6-дигидро-1H-фууро[3,4-

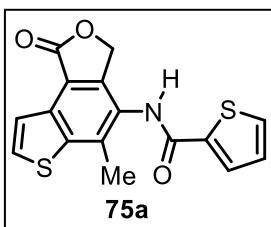


с]карбазол-1-он (74d). Диарилэтен: 67d. Метод: С (ДМФА, 1

экв. ДАБЦО). Время реакции: 29 ч. Выход 45 мг (45%). Желтое твердое вещество, т. пл. > 300 °С. 1H ЯМР (600 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 3.04 (с, 3H), 4.22 (с, 3H), 5.72 (с, 2H), 6.80-6.85 (м, 1H), 7.08 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 7.27-7.32 (м, 3H), 7.56 (ддд, J = 1.1, 7.1, 8.3 Гц,

1H), 7.70 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 8.55 (с, 1H), 9.02 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 10.66 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 15.9, 34.2, 73.4, 110.3, 112.5 (2C), 117.7, 118.1, 119.6, 120.1, 120.7, 125.1, 126.0, 126.5, 127.6, 129.8 (2C), 131.2, 135.2, 138.6, 141.1, 145.2, 171.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{23}H_{20}N_3O_2$ 370.1550; найдено 370.1547.

N-(5-Метил-1-оксо-1,3-дигидротиено[3,2-е]изобензофуран-4-ил)тиофен-2-

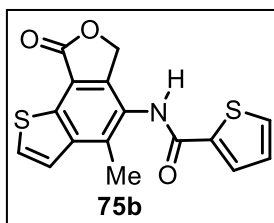


карбоксамид (75a). Диарилэтен: 68a. Метод: А (дихлорметан).

Время реакции: 7 ч. Выход 85 мг (85%). Желтое твердое вещество, т. пл. 139-142 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.48 (с, 3H), 5.09 (с, 2H), 7.10-7.19 (м, 1H), 7.56-7.65 (м, 2H), 7.76 (д, J = 5.4 Гц, 1H), 7.89

(д, J = 3.2 Гц, 1H), 8.55 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 16.7, 69.5, 117.5, 121.5, 124.7, 128.1, 129.8, 131.1, 131.7, 133.8, 134.9, 137.4, 142.7, 143.4, 160.6, 170.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{16}H_{12}NO_3S_2$ 330.0253; найдено 330.0254.

***N*-(4-Метил-8-оксо-6,8-дигидроотиено[2,3-*e*]изобензофуран-5-ил)тиофен-2-**

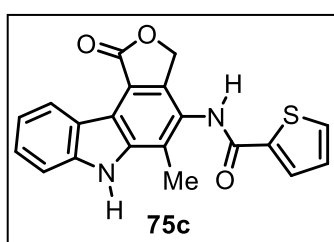


карбоксамид (75b). Диарилэтен: **68b**. Метод: А (дихлорметан).

Время реакции: 8 ч. Выход 75 мг (75%). Желтое твердое вещество, т. пл. 221-223 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.52 (с, 3H), 5.03 (с, 2H), 7.15 (т, *J* = 4.3 Гц, 1H), 7.34 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.54

(д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 7.60 (д, *J* = 4.9 Гц, 1H), 7.88 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 8.38 (с, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 15.4, 70.1, 117.9, 122.0, 125.6, 128.1, 128.7, 129.8, 131.6, 133.3, 135.8, 137.5, 141.6, 142.3, 160.5, 170.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₆H₁₂NO₃S₂ 330.0253; найдено 330.0250.

***N*-(5-Метил-1-оксо-3,6-дигидро-1H-фуоро[3,4-*c*]карбазол-4-ил)тиофен-2-**



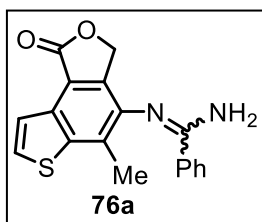
карбоксамид (75c). Диарилэтен: **68c**. Метод: А

(дихлорметан). Время реакции: 5 ч. Выход 84 мг (84%).

Желтые кристаллы, т. пл. > 300 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.62 (с, 3H), 5.45 (с, 2H), 7.18-7.38 (м, 2H), 7.45-7.70 (м, 2H), 7.85-7.95 (м, 1H), 8.03-8.14 (м, 1H), 8.80-8.90 (м, 1H), 10.35

(с, 1H), 11.84 (с, 1H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 13.7, 70.3, 112.0, 116.5, 116.7, 119.9, 121.3, 124.8, 125.7, 127.0, 127.3, 128.6, 130.0, 132.4, 138.5, 139.3, 140.6, 141.3, 160.4, 171.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₂₀H₁₅N₂O₃S 363.0798; найдено 363.0789.

***N'*-(5-Метил-1-оксо-1,3-дигидроотиено[3,2-*e*]изобензофуран-4-ил)бензимидамид**

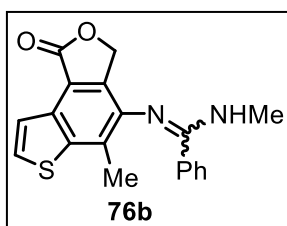


(76a). ДАЭ: **69a**. Метод: А (CH₂Cl₂). Время реакции: 18 ч. Выход 83

мг (83%). Серое твердое вещество, т. пл. 227-228 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.48 (с, 3H), 5.15-5.35 (м, 2H), 6.64 (уш с, 2H), 7.43-7.60 (м, 3H), 7.63-7.74 (м, 1H), 7.84-7.94 (м, 1H), 7.97-8.13 (м,

2H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 15.0, 70.1, 117.8, 123.0, 127.8 (2С), 128.3, 128.5 (2С), 128.7, 130.6, 130.8, 135.8, 139.7 (2С), 140.4, 142.7, 171.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₈H₁₅N₂O₂S 323.0849; найдено 323.0864.

***N*-Метил-*N'*-(5-метил-1-оксо-1,3-дигидроотиено[3,2-*e*]изобензофуран-4-ил)**



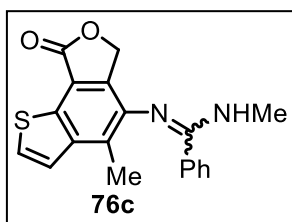
бензимидамид (76b). ДАЭ: **69b**. Метод: А (дихлорметан). Время

реакции: 11 ч. Выход 75 мг (75%). Желтое твердое вещество, т. пл. 124-127 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.28 (с, 3H), 2.92 (с, 3H), 5.11 (с, 2H), 7.18-7.35 (м, 5H), 7.69-7.83 (м, 2H). ¹³С ЯМР (75

МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 16.7, 29.1, 69.7, 116.5, 121.0, 128.0 (2С), 128.7 (2С), 129.0, 129.3, 129.9,

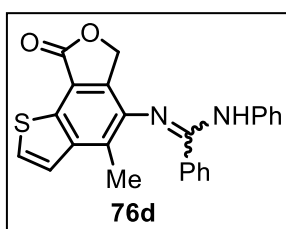
130.1, 135.6, 140.4, 141.8, 142.9, 159.2, 171.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{19}H_{17}N_2O_2S$ 337.1005; найдено 337.1000.

***N*-Метил-*N'*-(4-метил-8-оксо-6,8-дигидроотиено[2,3-*e*]изобензофуран-5-ил)**



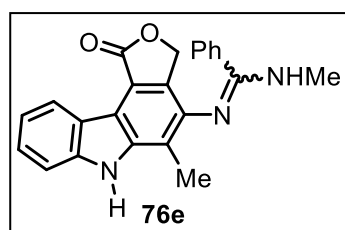
бензимидаид (76с). ДАЭ: 69с. Метод: А (дихлорметан). Время реакции: 12 ч. Выход 87 мг (87%). Желтое твердое вещество, т. пл. 190-193 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.50 (с, 3H), 3.12 (с, 3H), 5.02 (с, 2H), 5.09 (с, 1H), 7.04-7.60 (м, 7H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 15.3, 29.2, 70.0, 117.4, 122.0 (2C), 127.1, 127.5, 128.7 (2C), 129.0 (2C), 130.1, 133.4, 134.8, 138.7, 142.2, 158.6, 171.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{19}H_{17}N_2O_2S$ 337.1005; найдено 337.0993.

***N'*-(4-Метил-8-оксо-6,8-дигидроотиено[2,3-*e*]изобензофуран-5-ил)-*N*-**



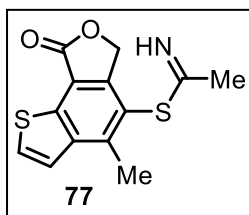
фенилбензимидаид (76d). ДАЭ: 69d. Метод: А (CH_2Cl_2). Время реакции: 18 ч. Выход 94 мг (94%). Серое твердое вещество, т. пл. 185-187 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 2.42 (с, 3H), 5.26 (с, 2H), 6.96-7.10 (м, 1H), 7.23-7.44 (м, 7H), 7.50-7.59 (м, 1H), 7.78-7.87 (м, 1H), 7.89-8.00 (м, 2H), 9.52 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 15.8, 70.4, 120.5 (2C), 122.5, 130.0, 124.0, 124.4, 128.4, 128.7 (4C), 128.8 (2C), 129.3, 130.1, 130.2, 135.6, 139.2, 141.4, 142.3, 156.6, 170.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{24}H_{19}N_2O_2S$ 399.1162; найдено 399.1151.

***N*-Метил-*N'*-(5-метил-1-оксо-3,6-дигидро-1*H*-фуоро[3,4-*c*]карбазол-4-ил)**



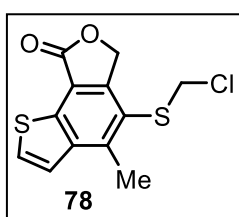
бензимидаид (76е). Диарилэтен: 69е. Метод: А (дихлорметан, 3 экв. ДАБЦО). Время реакции: 9 ч. Выход 76 мг (76%). Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 251-252 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 2.30 (с, 3H), 2.94 (с, 3H), 5.16 (с, 2H), 7.12-7.22 (м, 1H), 7.20-7.30 (м, 5H), 7.33-7.40 (м, 1H), 7.46-7.51 (м, 1H), 8.64 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 11.29 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 13.2, 29.1, 70.3, 111.4, 112.5, 116.1, 119.3, 119.4, 120.4, 122.0, 123.8, 125.7, 128.0 (2C), 128.6 (2C), 128.9, 129.0, 129.9, 134.3, 140.5, 141.3, 172.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{23}H_{20}N_3O_2$ 370.1550; найдено 370.1543.

4-Метил-8-оксо-6,8-дигидротиено[2,3-*e*]изобензофуран-5-ил этанимидотиоат



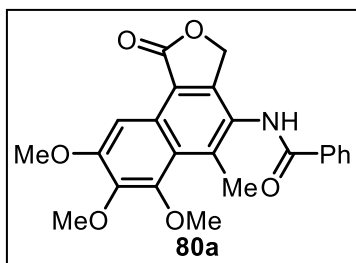
(77). Диарилэтен: **63с**. Метод: А (дихлорметан, без хроматографии). Время реакции: 5 ч. Выход 84 мг (84%). Желтое твердое вещество, т. пл. 259-260 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 1.77 (с, 3Н), 2.42 (с, 3Н), 5.16 (с, 2Н), 7.68 (д, *J* = 5.5 Гц, 1Н), 8.01 (д, *J* = 5.5 Гц, 1Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 17.8, 22.7, 70.6, 118.5, 120.6, 123.8, 124.6, 130.4, 136.1, 142.0, 145.1, 149.7, 170.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₃H₁₂NO₂S₂ 278.0304; найдено 278.0297. Вычислено для C₁₃H₁₁NO₂S₂: С, 56.29; Н, 4.00; N, 5.05. найдено: С, 57.12; Н, 3.95; N, 4.81.

5-((Хлорметил)тио)-4-метилтиено[2,3-*e*]изобензофуран-8(6Н)-он (78).



Диарилэтен: **63с**. Метод: А (дихлорметан, 1 экв. ДАБЦО). Время реакции: 7 ч. Выход 28 мг (27%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 147-149 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 2.96 (с, 3Н), 5.23 (с, 2Н), 5.62 (с, 2Н), 7.84 (д, *J* = 5.5 Гц, 1Н), 8.06 (д, *J* = 5.5 Гц, 1Н). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₂H₁₀ClO₂S₂ 284.9805; найдено 284.9805.

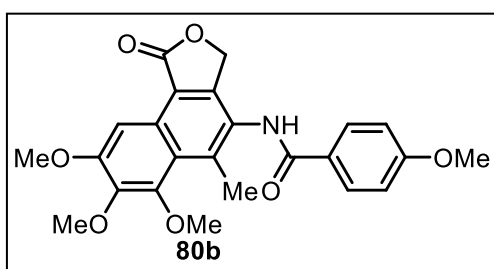
N-(7,8,9-Триметокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]-фуран-4-ил) бензамид (80а).



Диарилэтен: **79а**. Выход 0.22 г (95%). Желтый порошок, т. пл. 176-178 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.84 (с, 3Н), 3.94 (с, 3Н), 4.01 (с, 3Н), 4.03 (с, 3Н), 5.10 (с, 2Н), 7.50-7.54 (м, 2Н), 7.59-7.64 (м, 1Н), 7.99 (д, *J* = 7.1 Гц, 2Н), 8.09 (с, 1Н), 8.18 (с, 1Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 17.3, 56.2,

61.2, 61.9, 68.5, 98.7, 116.5, 124.2, 126.5, 127.4, 128.2 (2С), 128.9 (2С), 132.4, 134.1, 139.1, 143.5, 147.6, 151.7, 154.9, 166.0, 171.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+Na]⁺ вычислено для C₂₃H₂₁NO₆ 430.1261, найдено 430.1240. Масс-спектр (EI) *m/z* 407 (25) [M]⁺, 105 (100), 77 (29).

4-Метокси-*N*-(6,7,8-триметокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (80b).

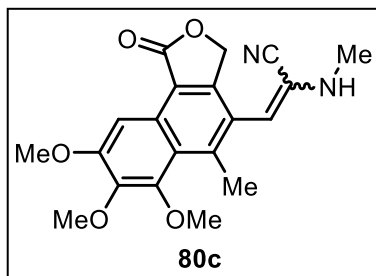


Диарилэтен: **79b**. Метод: А. Выход 0.24 г (92%). Белое твердое вещество, т. пл. = 175 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.80 (с, 3Н), 3.88 (с, 3Н), 3.92 (с, 3Н), 4.01 (с, 3Н), 4.02 (с, 3Н), 5.06 (с, 2Н), 6.94 (д, *J* = 8.7 Гц, 2Н), 7.92 (д, *J* = 8.6 Гц, 2Н),

8.08 (уш с, 1Н), 8.14 (с, 1Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 16.7, 55.5, 56.0, 61.1, 61.4, 68.2,

98.9, 114.0 (2C), 117.0, 124.2, 125.4, 125.6, 126.8, 129.4 (2C), 138.4, 143.4, 146.0, 151.4, 154.8, 162.9, 165.6, 171.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ вычислено для $C_{24}H_{23}NO_7$: 460.1367; найдено: 460.1367.

2-(Метиламино)-3-(6,7,8-триметокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-с]



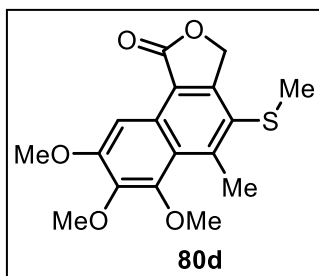
фуран-4-ил)акрилонитрил (80c). Диарилэтен: **79c**.

Метод: А. Выход 0.18 г (81%). Выделено в виде смеси *E*-/*Z*-изомеров. Светло-коричневое твердое вещество. *Изомер 1*.

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.87 (с, 3H), 2.90 (с, 3H), 3.98 (с, 3H), 3.99 (с, 3H), 4.08 (с, 3H), 5.14 (с, 2H), 5.97 (с, 1H), 8.81 (с, 1H). *Изомер 2*. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.91 (с, 3H), 2.94

(с, 3H), 3.97 (с, 3H), 3.99 (с, 3H), 4.03 (с, 3H), 5.28 (с, 2H), 5.85 (с, 1H), 8.15 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 19.8, 20.0, 31.2, 32.4, 56.0, 56.1, 61.0, 61.1, 61.4, 61.5, 68.5, 68.5, 98.9, 99.1, 105.6, 108.0, 115.2, 115.5, 116.5, 116.6, 122.8, 123.4, 124.1, 124.3, 124.5, 124.6, 127.4, 127.5, 141.5, 141.9, 143.4, 143.5, 147.3, 148.2, 151.6, 151.7, 155.0, 155.1, 171.8 (2C). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ вычислено для $C_{20}H_{20}N_2O_5$: 391.1264; найдено: 391.1251.

6,7,8-Триметокси-4-(метилтио)нафто[1,2-с]фуран-1(3H)-он (80d). Диарилэтен:

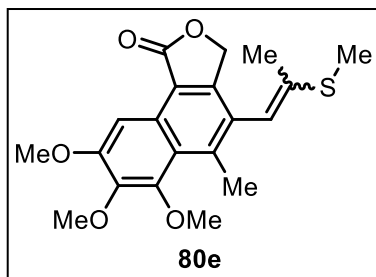


79d. Метод В. Выход 0.14 г (72%). Белое твердое вещество, т.

пл. 130-131 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.33 (с, 3H), 3.23 (с, 3H), 3.99 (с, 6H), 4.08 (с, 3H), 5.34 (с, 2H), 8.30 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 18.9, 19.9, 56.1, 61.0, 61.3, 69.1, 99.2, 117.0, 124.7, 125.4, 127.9, 143.4, 147.2, 151.5, 151.8, 155.4, 171.8. Масс-спектр

высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{17}H_{18}O_5S$: 335.0948; найдено: 335.0942.

6,7,8-Триметокси-5-метил-4-(2-(метилтио)проп-1-ен-1-ил)нафто[1,2-с]фуран-



1(3H)-он (80e). Диарилэтен: **79e**. Метод: В. Выход 0.16 г

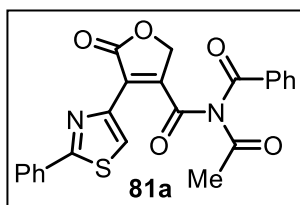
(70%). Выделено в виде смеси *E*-/*Z*-изомеров. Светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 140-141 °С. *Изомер 1*.

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.79 (с, 3H), 2.45 (с, 3H), 2.85 (с, 3H), 3.98 (с, 3H), 4.00 (с, 3H), 4.09 (с, 3H), 5.11 (с, 2H), 6.08 (с,

1H), 8.34 (с, 1H). *Изомер 2*. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.26 (с, 3H), 2.28 (с, 3H), 2.86 (с, 3H), 3.97 (с, 3H), 4.00 (с, 3H), 4.09 (с, 3H), 5.23 (с, 2H), 6.39 (с, 1H), 8.34 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.9, 14.9, 19.1, 19.2, 19.4, 22.7, 56.1 (2C), 61.0 (2C), 61.4 (2C), 68.7,

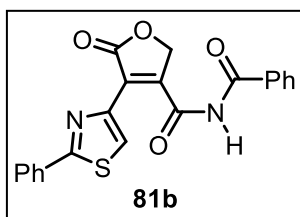
68.9, 99.1, 99.1, 115.1, 116.1, 120.4 (2C), 124.0, 124.2, 127.1, 127.3 (2C), 127.5, 138.3, 139.2, 140.8, 140.9, 143.3, 147.9, 148.1, 151.6, 151.7, 154.6, 154.7, 172.1, 172.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ вычислено для $C_{20}H_{22}O_5S$: 397.1080; найдено: 397.1074.

***N*-Ацетил-*N*-бензоил-5-оксо-4-(2-фенилтиазол-4-ил)-2,5-дигидрофуран-3-**



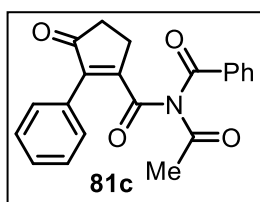
карбоксамид (81a). Диарилэтен: **61g**. Метод: А (дихлорметан, без добавления ДАБЦО). Время облучения: 19 ч. Выход 19 мг (18%). Желтое аморфное вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.58 (с, 3H), 5.21 (с, 2H), 7.07-7.21 (м, 2H), 7.40-7.59 (м, 4H), 7.63-7.76 (м, 2H), 7.90-8.03 (м, 2H), 8.23 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 26.0, 70.7, 106.9, 122.3, 127.0 (2C), 128.6 (2C), 129.2 (2C), 130.1 (2C), 130.9, 131.6, 132.9, 134.4, 144.4, 148.9, 165.6, 168.9, 170.5, 171.9, 172.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$ вычислено для $C_{23}H_{16}N_2O_5S$ 455.0672; найдено 455.0662.

***N*-Бензоил-5-оксо-4-(2-фенилтиазол-4-ил)-2,5-дигидрофуран-3-карбоксамид**



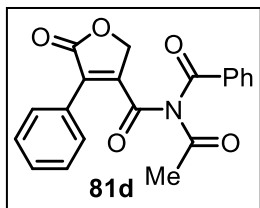
(81b). Диарилэтен: **61g**. Метод: А (дихлорметан, без добавления ДАБЦО). Время облучения: 19 ч. Выход 15 мг (15%). Желтое аморфное вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 5.27 (с, 2H), 6.94-7.75 (м, 10H), 8.96 (с, 1H), 14.06 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 70.8, 122.8, 126.3, 127.0 (2C), 128.1 (2C), 128.4 (2C), 128.9 (2C), 131.0, 131.2, 132.9, 133.5, 144.5, 146.9, 160.4, 167.4, 170.0, 171.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+H]^+$ вычислено для $C_{21}H_{15}N_2O_4S$ 391.0747; найдено 391.0745.

***N*-Ацетил-*N*-(3-оксо-2-фенилциклопент-1-енкарбонил)бензамид (81c).**



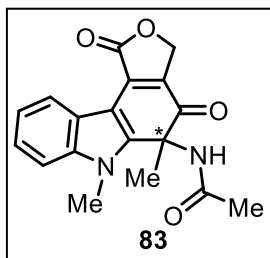
Диарилэтен: **6a**. Выход 30 мг (27%). Желтое аморфное вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.40 (с, 3H), 2.66-2.69 (м, 2H), 3.04-3.05 (м, 2H), 7.08 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 7.19-7.24 (м, 3H), 7.35-7.51 (м, 5H). 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$): δ = 2.39 (с, 3H), 2.60-2.65 (м, 2H), 2.87-2.95 (м, 2H), 7.18-7.25 (м, 2H), 7.28-7.46 (м, 7H), 7.60-7.67 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 25.7, 27.9, 34.6, 128.5, 128.7 (4C), 128.8 (2C), 129.2 (2C), 129.8, 131.9, 134.0, 140.4, 161.5, 170.4, 172.0, 172.7, 205.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{21}H_{17}NO_4$: 348.1230; найдено: 348.1217. Масс-спектр (EI): m/z (%) = 305 (13) $[M-CH_3C(O)]^+$, 128 (25), 115 (42), 105 (100), 77 (61), 43 (59).

***N*-Ацетил-*N*-бензоил-5-оксо-4-фенил-2,5-дигидрофуран-3-карбоксамид (81d).**



Диарилэтен: **55a**. Выход 12 мг (11%). Желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.36 (с, 3H), 5.14 (с, 2H), 7.18 (д, J = 7.9 Гц, 2H), 7.23 (д, J = 7.7 Гц, 2H), 7.26–7.29 (м, 1H), 7.39–7.44 (м, 3H), 7.47–7.53 (м, 2H). ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6): δ = 2.35 (с, 3H), 5.23 (с, 2H), 7.38–7.53 (м, 9H), 7.62–7.71 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMSO-d_6): δ = 25.7, 70.2, 128.4, 129.0 (2C), 129.3 (2C), 129.6 (2C), 129.8 (2C), 129.9, 130.5, 131.9, 135.3, 151.6, 166.0, 171.2, 172.0, 172.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_5$: 350.1023; найдено: 350.1018. Масс-спектр (EI): m/z (%) = 349 (16) $[\text{M}]^+$, 307 (69), 105 (100), 77 (27), 43 (19), 18 (15).

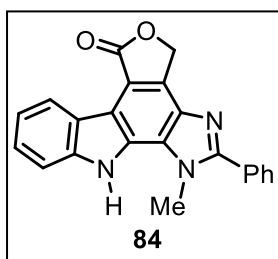
Син-3а-гидрокси-2,11,11b-триметил-11,11b-дигидро-3аН-фууро[3,4-



с]оксазоло[4,5-а]карбазол-6(4H)-он (83). Диарилэтен: **64c** (метод В) или **64d** (метод А; дихлорметан). Время реакции: 7 ч (для **64c**) или 6 ч (для **64d**). Выход 80 мг (73%, из **64d**), 33 мг (30%, из **7a**). Светло-оранжевое твердое вещество, т. пл. > 300 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6): δ = 1.54 (с, 3H), 1.90 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 5.17 (д,

J = 17.5 Гц, 1H), 5.26 (д, J = 17.5 Гц, 1H), 7.21–7.30 (м, 2H), 7.53–7.58 (м, 1H), 8.46–8.51 (м, 1H), 9.52 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMSO-d_6): δ = 21.7, 23.2, 31.5, 60.3, 69.7, 101.6, 110.8, 122.2 (2C), 122.6, 122.9, 136.0, 137.1, 138.3, 148.2, 169.3, 172.0, 194.5. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 324 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4$ 325.1183; найдено 325.1185.

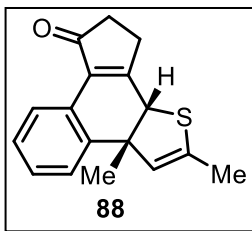
1-Метил-2-фенил-4,11-дигидрофууро[3,4-с]имидазо[4,5-а]карбазол-6(1H)-он



(84). Диарилэтен: **69e**. Метод: А (дихлорметан). Время реакции: 20 ч. Выход 50 мг (52%). Желтое твердое вещество, т. пл. 285–283 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6): δ = 4.35 (с, 3H), 5.77 (с, 2H), 7.22–7.33 (м, 1H), 7.42–7.51 (м, 1H), 7.57–7.77 (м, 4H), 7.87–7.95 (м, 2H), 8.95–9.05 (м, 1H), 12.14 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMSO-d_6): δ = 34.9,

69.3, 112.1, 114.0, 118.4, 120.0, 122.0, 124.0, 125.6, 126.4, 129.0, 129.2 (2C), 129.5, 129.8, 130.0 (2C), 130.4, 134.2, 140.2, 141.0, 154.2. Масс-спектр (EI) m/z (%) = 353 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2$ 354.1237; найдено 354.1232.

Син-2,3а-диметил-3а,9,10,10b-тетрагидро-8H-циклопента[3,4]нафто[2,1-



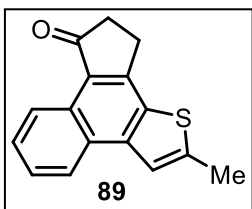
b]тиофен-8-он (88). Рацемическая смесь (*R,S*)- и (*S,R*)- изомеров.

Диарилэтен: **6n**. Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 10 ч. Выход 27 мг (20%). Желтое твердое вещество, т. пл. 185-187 °С.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃): δ = 1.46 (с, 3H), 1.96–1.98 (м, 3H), 2.59–2.67 (м, 3H), 2.75–2.83 (м, 1H), 4.63 (с, 1H), 5.60–5.62 (м, 1H), 7.25–7.34 (м,

3H), 8.48 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃): δ = 16.7, 28.6, 29.1, 35.8, 54.1, 58.1, 124.2, 125.8, 126.2, 126.7, 127.6, 129.0, 133.0, 136.5, 140.0, 167.3, 206.2; Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₇H₁₇OS 269.0995, найдено 269.0990. Масс-спектр (EI) *m/z* (%) = 268 (85) [M]⁺, 253 (70) [M–CH₃]⁺, 211 (100).

2-Метил-9,10-дигидро-8H-циклопента[3,4]нафто[2,1-b]-тиофен-8-он (89).

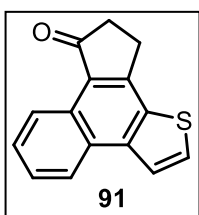


Диарилэтен: **6n**. Растворитель: дихлорметан. Время облучения: 10 ч. Выход 57 мг (45%). Желтые кристаллы, т. пл. 179–181 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 2.78 (с, 3H), 2.85–2.91 (м, 2H), 3.21–3.27 (м, 2H), 7.60–7.67 (м, 2H), 7.71 (с, 1H), 8.25 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 9.29 (д, *J* = 7.4 Гц,

1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 16.7, 24.9, 36.5, 121.5, 123.6, 124.7, 126.6, 127.2, 127.3, 127.4, 128.3, 133.2, 141.9, 146.0, 153.5, 206.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+H]⁺ вычислено для C₁₆H₁₃OS 253.0682, найдено 253.0683. Масс-спектр (EI) *m/z* (%) = 252 (100) [M]⁺.

9,10-Дигидро-8H-циклопента[3,4]нафто[2,1-b]тиофен-8-он (91). Светло-желтое



твердое вещество, т. пл. 163-164 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.76-

2.90 (м, 2H), 3.12-3.26 (м, 2H), 7.59-7.68 (м, 2H), 7.80 (д, *J* = 5.3 Гц, 1H),

7.98 (д, *J* = 5.3 Гц, 1H), 8.20-8.33 (м, 1H), 9.19-9.32 (м, 1H). ¹³C ЯМР (75

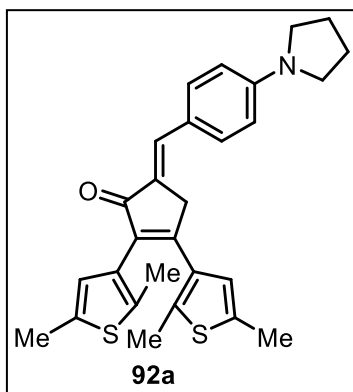
МГц, CDCl₃): δ = 25.0, 36.5, 123.1, 123.6, 124.7, 126.9, 127.2, 127.4, 128.0,

128.7, 130.3, 134.0, 141.1, 153.6, 206.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₀OS: 239.0525; найдено: 239.0527.

V.7 Эксперимент к разделу III.4

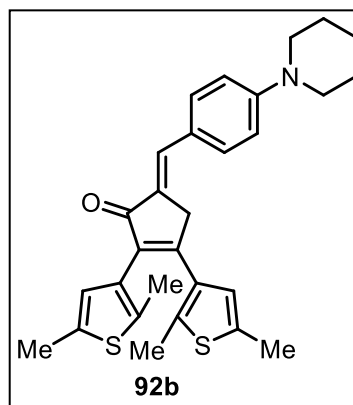
Получение флуоресцентных производных 92. Смесь диарилэтена **5e** (0.33 ммоль) и соответствующего 4-(диалкиламино)бензальдегида (0.43 ммоль) растворяли в смеси этанола (1 мл) и 10% раствора гидроксида натрия в воде (1 мл) и кипятили до завершения реакции (ТСХ контроль). Охлажденный раствор выливали в лед, осадок отфильтровывали, промывали водой (2 × 20 мл), петролевым эфиром (2 × 20 мл) и перекристаллизовывали из этанола.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-[(4-пирролидин-1-илфенил)метиленден]



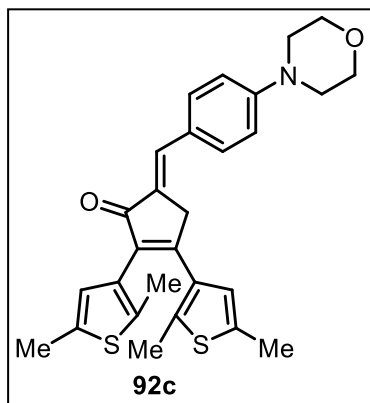
циклопент-2-ен-1-он (92a). Выход 0.13 г (90%), желтое твердое вещество, т. пл. 160-163 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.91 (с, 3H), 1.95 (с, 3H), 2.00-2.13 (м, 4H), 2.40 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 3.23-3.34 (м, 4H), 3.80 (с, 2H), 6.55-6.64 (с, 1H; д, J = 6.9 Гц 2H), 6.66 (с, 1H), 7.47 (с, 1H), 7.54 (д, J = 6.9 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 14.6, 15.2, 15.3, 25.5, 37.7, 47.6 (2C), 111.9, 122.9, 125.3, 126.9, 128.0, 129.9, 132.2, 132.6, 133.9, 135.0, 135.5, 136.6, 136.8, 137.5, 148.6, 157.3, 195.5. Масс-спектр (EI), *m/z* (%): 459 (100, [M]⁺); 444 (96, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: вычислено для C₂₈H₂₉NOS₂ (M+H)⁺: 460.1763. найдено: 460.1749.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-[(4-пиперидин-1-илфенил)метиленден]



циклопент-2-ен-1-он (92b). Выход 62 мг (40%), желтое твердое вещество, т. пл. 156-158 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.58-1.77 (м, 6H), 1.91 (с, 3H), 1.94 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 3.27-3.67 (м, 4H), 3.81 (с, 2H), 6.58 (с, 1H), 6.66 (с, 1H), 6.92 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 7.46 (с, 1H), 7.54 (д, J = 8.2 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 14.7, 15.2, 15.3, 24.4, 25.6 (2C), 37.5, 49.2 (2C), 115.0, 125.2, 125.3, 126.9, 129.4, 129.8, 131.8, 132.2, 133.8, 135.1, 135.6, 136.7, 137.0, 137.4, 152.2, 157.7, 195.5. Масс-спектр (EI), *m/z* (%): 473 (100, [M]⁺); 458 (27, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: вычислено для C₂₉H₃₁NOS₂ (M+H)⁺: 474.1920. найдено: 474.1910.

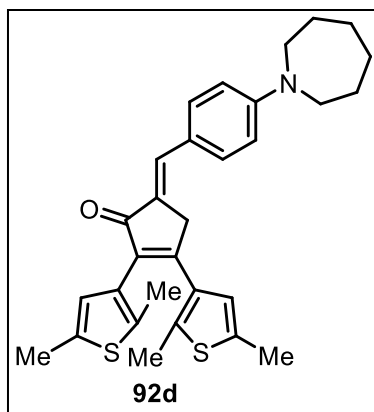
2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-[(4-морфолин-4-илфенил)метиленден]



циклопент-2-ен-1-он (92c). Выход 0.10 г (82%), желтое твердое вещество, т. пл. 211–213°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.88 (с, 3H), 1.92 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 3.24 (с, 4H), 3.78 (с, 2H), 3.84 (с, 4H), 6.54 (с, 1H), 6.63 (с, 1H), 6.89 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.43 (с, 1H), 7.53 (д, J = 8.1 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 14.6, 15.1, 15.2, 37.3, 48.1, 66.7, 114.7, 125.1, 126.6, 126.7, 129.6, 130.1, 131.3, 132.0, 133.6, 135.1, 135.6, 136.7, 137.1, 137.3, 151.6, 157.8, 195.4.

Масс-спектр (EI), m/z (%): 475 (100, $[\text{M}-\text{H}]^+$), 460 (55, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{S}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 476.1712. найдено: 476.1709.

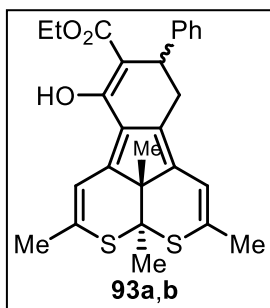
5-[(4-азепан-1-илфенил)метиленден]-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-



ил)циклопент-2-ен-1-он (92d). Выход 0.13 г (84%), светло-коричневое твердое вещество, т. пл. 166–168°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.50-1.61 (м, 8H), 1.92 (с, 3H), 1.94 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 3.49-3.58 (м, 4H), 3.80 (с, 2H), 6.58 (с, 1H), 6.65 (с, 1H), 6.72 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.45 (с, 1H), 7.52 (д, 2H, J = 8.8 Гц). ^{13}C ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 14.3, 14.7, 15.2, 15.3, 27.0 (2C), 27.6 (2C), 37.6, 49.6 (2C), 111.4, 122.8, 125.3, 126.9, 128.0, 129.9, 132.3, 132.7, 133.9, 135.0, 135.5,

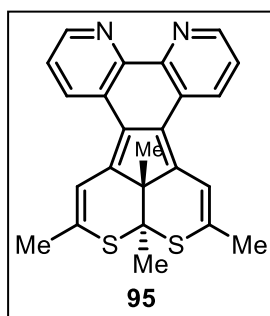
136.6, 136.9, 137.5, 149.8, 157.2, 195.6. Масс-спектр (EI), m/z (%): 487 (100, $[\text{M}]^+$); 472 (20, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{NOS}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 488.2076. найдено: 488.2062.

Синтез продуктов диотропной перегруппировки 93. Диарилэтен **19a** (105 мг) растворяли в толуоле (84 мл) и реакционную смесь облучали УФ светом ($\lambda = 365$ нм, 2×8 Вт) при перемешивании. После завершения реакции, смесь упаривали в вакууме и очищали колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир / этил ацетат 20:1), получая 31 мг (30%) соединения **93** в виде красного порошка.



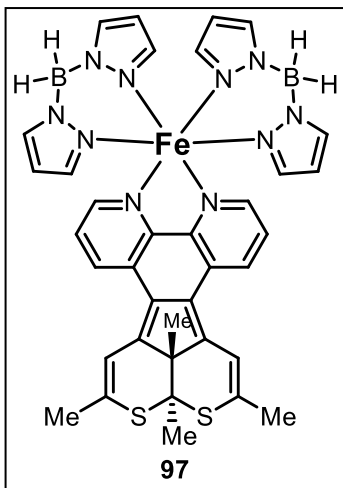
^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , два диастереомера): $\delta = 0.90$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H), 1.49 и 1.57 (с, 3H), 1.72 (с, 3H), 2.45 и 2.47 (с, 3H), 2.48 и 2.50 (с, 3H), 2.45-2.50 (м, 2H), 3.78-3.95 (м, 2H), 4.21 (ддд, $J = 14.9, 5.9, 2.4$ Гц, 1H), 5.54 и 5.66 (с, 1H), 7.01 и 7.04 (с, 1H), 6.96-7.27 (м, 5H), 13.10 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , два диастереомера): $\delta = 13.6, 22.3, 22.8, 22.9, 23.1, 23.3, 29.1, 29.2, 29.3, 29.7, 39.4, 53.5, 53.6, 60.2, 65.2, 65.7, 102.4, 102.7, 113.0, 113.6, 116.2, 116.5, 126.3, 127.1$ (2C), 128.1, 128.2, 131.4, 131.9, 132.3, 133.2, 137.7, 137.9, 138.4 (2C), 144.9, 145.3, 146.3, 164.8, 165.1, 172.2, 172.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}_2$ 464.1480, найдено 464.1470.

Синтез лиганда 95. Реакцию проводили в атмосфере азота. В 250 мл колбе Шленка из кварцевого стекла растворяли **94** (0.300 г, 0.75 ммоль) в дегазированном толуоле (200 мл). Образовавшийся бесцветный раствор облучали УФ светом ($\lambda = 313$ нм (4×16 Вт) и $\lambda = 365$ нм (4×16 Вт)) в течение 98 часов, получая темно-красный раствор. Реакционную смесь упаривали в вакууме, остаток затирали с *n*-гексаном (50 мл) и осадок отфильтровывали, получая 267 мг (выход 89%) **95** в виде темно-красного порошка.



^1H ЯМР (270 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.97$ (д, $J = 1.2$ Гц, 6H), 2.50 (с, 6H), 6.59 (д, $J = 1.2$ Гц, 2H), 7.26 (дд, $J = 8.2, 4.5$ Гц, 2H), 8.07 (дд, $J = 8.2, 1.6$ Гц, 2H), 8.69 (дд, $J = 4.5, 1.6$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (68 МГц, CDCl_3): $\delta = 23.3, 23.6$ (2C), 29.9, 53.7, 66.3, 115.3 (2C), 123.7 (2C), 128.5 (2C), 129.3 (2C), 133.4 (2C), 137.4 (2C), 141.4 (2C), 149.1 (2C), 149.2 (2C). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}_2$: 401.1141, найдено: 401.1147. вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.1}$ (%): C 68.57, H 5.32, N 6.66, S 15.25; найдено: C 68.83, H 5.21, N 6.51, S 14.91.

Синтез комплекса **97** (получен по модифицированной методике [279]).



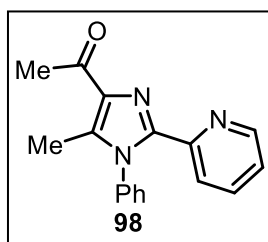
Все манипуляции проводились в инертной атмосфере с использованием техники Шленка. Раствор бис(пиразолил)бората калия $K[H_2B(pz)_2]$ (232 мг, 1.25 ммоль) в 7 мл сухого метанола прибавляли к раствору семиводного сульфата железа(II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (173 мг, 0.62 ммоль) в 7 мл сухого метанола и перемешивали 10 мин. После центрифугирования и фильтрования, к фильтрату образовавшегося бис(пиразолил)бората железа(II) $Fe([H_2B(pz)_2])_2$ прибавляли по каплям раствор **95** (250 мг,

0.62 ммоль) в 21 мл сухого метанола и перемешивали 24 ч. Реакционную смесь концентрировали до $\sim 1/4$ объема и хранили 2 дня при $-25^\circ C$. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом (10 мл), водой (10 мл), и сушили под вакуумом, получая 0.21 г (45%) комплекса **97**. Монокристаллы получали медленной диффузией *n*-гексана в толуольный раствор **97**.

Темно-красные кристаллы. Вычислено для $C_{36}H_{36}B_2FeN_{10}S_2 \cdot (толуол)_{2.05} \cdot (H_2O)_{3.05}$ (%): C 60.82, H 5.93, N 14.09, S 6.45; найдено: C 60.75, H 5.68, N 13.85, S 6.53.

Синтез имидазола 98. 3-(Гидроксиимино)пентан-2,4-дион (5.00 г, 38.7 ммоль) растворяли в ледяной уксусной кислоте (70 мл), прибавляли анилин (4.00 мл, 42.6 ммоль), 2-пиридинкарбоксальдегид (4.20 мл, 42.6 ммоль) и кипятили 4 ч. Реакционную смесь охлаждали льдом и прибавляли порциями цинковую пыль (3.77 г, 58.1 ммоль), не позволяя реакционной смеси замерзнуть. Реакционную смесь перемешивали 24 ч, кипятили 1 ч, выливали в воду (500 мл) и экстрагировали этилацетатом (5 x 50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (500 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток очищали флэш-хроматографией (элюент: петролейный эфир - этилацетат 2:1).

1-(5-Метил-1-фенил-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазол-4-ил)этанон (**98**).

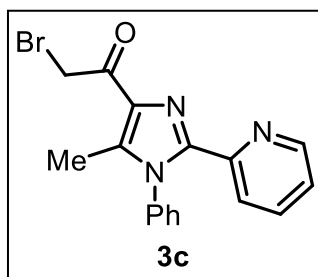


Выход 4.40 г (41%). Бесцветные кристаллы, т. пл. $105-107^\circ C$. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 2.42$ (с, 3H), 2.72 (с, 3H), $7.10-7.20$ (м, 3H), $7.45-7.49$ (м, 3H), 7.66 (тд, $J = 7.8, 1.5$ Гц, 1H), 7.80 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 8.32 (д, $J = 4.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 11.2, 27.7, 123.0, 123.5, 127.6$ (2C), $128.9, 129.3$ (2C), $136.4, 136.8, 136.9, 137.7, 144.4,$

148.8 (2C), 196.4 . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{17}H_{16}N_3O$ 278.1288; найдено 278.1293.

Синтез бромкетона 3с.

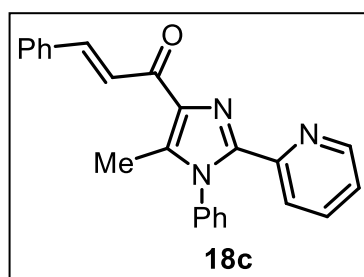
2-Бром-1-(5-метил-1-фенил-2-(пиридин-2-ил)-1H-имидазол-4-ил)этанон (3с).



Имидазол **98** (1.00 г, 3.6 ммоль) растворяли в 33% растворе бромистого водорода в уксусной кислоте (5 мл) и прибавляли бром (0.19 мл, 3.6 ммоль). После завершения реакции (ТСХ контроль), реакцию смесь выливали в воду (100 мл), экстрагировали дихлорметаном (2 x 50 мл), промывали 5% раствором гидрокарбоната натрия (100 мл), водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток использовали в синтезе диарилэтена **5k** без дополнительной очистки.

Синтез халкона 18с. К раствору **98** (4.21 г, 15.2 ммоль) и бензальдегида (1.55 мл, 15.2 ммоль) в этаноле (21 мл) прибавляли раствор гидроксида калия (0.78 г, 19.5 ммоль) в воде (7 мл). Реакционную смесь перемешивали 24 ч, выливали в воду (200 мл). Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Полученный халкон использовали в синтезе диарилэтена **19i**.

(E)-1-(5-Метил-1-фенил-2-(пиридин-2-ил)-1H-имидазол-4-ил)-3-фенилпроп-2-



ен-1-он (18с). Выход 4.38 г (79%). Желтое твердое вещество, 135-137 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.51 (с, 3H), 7.14 (дд, J = 7.4, 4.9 Гц, 1H), 7.20-7.24 (м, 2H), 7.39-7.49 (м, 4H), 7.68 (тд, J = 7.8, 1.6 Гц, 1H), 7.73-7.77 (м, 2H), 7.84-7.92 (м, 2H), 8.21 (д, J = 16.0 Гц, 1H), 8.31 (д, J = 4.6 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.4, 122.9, 123.5, 123.8, 127.6 (2С), 128.7

(4С), 128.8, 129.2 (2С), 129.9, 135.6, 136.2, 137.0, 137.4, 139.3, 142.0, 144.7, 148.8, 149.1, 186.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: [M+Na]⁺ вычислено для C₂₄H₁₉N₃O₂Na 388.1420; найдено 388.1417.

Синтез комплексов 99 и 100 (получены по модифицированной методике [279]). Все манипуляции проводились в инертной атмосфере с использованием техники Шленка. Раствор бис(пиразолил)бората калия $K[H_2B(pz)_2]$ (127 мг, 0.7 ммоль) в 3 мл сухого метанола прибавляли к раствору семиводного сульфата железа(II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (95 мг, 0.3 ммоль) в 5 мл сухого метанола и перемешивали 10 мин. После центрифугирования и фильтрования, к фильтрату образовавшегося бис(пиразолил)бората железа(II) $Fe([H_2B(pz)_2])_2$ прибавляли по каплям раствор диарилэтена **19i** (200 мг, 0.3 ммоль) в 15 мл сухого метанола и перемешивали 2 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали метанолом (10 мл), толуолом (3 мл) и водой (20 мл), и сушили под вакуумом получая аналитически чистый комплекс **99**.

Монокристаллы комплексов **99** и **100** получали в U-образной трубке медленной диффузией растворов бис(пиразолил)бората железа(II) $Fe([H_2B(pz)_2])_2$ и диарилэтена **19i**. В случае комплекса **99**, кристаллы получали через 1 месяц. В случае комплекса **100**, кристаллы получали через 2 года выстаивания.

Комплекс 99. Выход: 53% (268 мг). Найдено (%): C, 63.22; H, 5.01; N, 12.13; S, 3.80. вычислено для $C_{84}H_{80}B_2Fe_2N_{14}O_6S_2$ (%): C, 63.89; H, 5.11; N, 12.42; S, 4.06.

Комплекс 100. Выход: 6% (41 мг). Найдено (%): N, 15.25; C, 56.13; H, 5.31; S, 2.77. вычислено для $C_{108}H_{120}B_6Fe_4N_{26}O_{12}S_2$ (%): N, 15.65; C, 55.75; H, 5.20; S, 2.76.

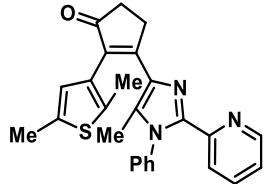
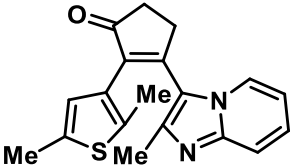
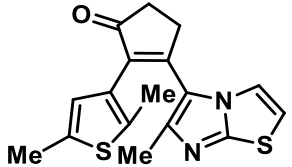
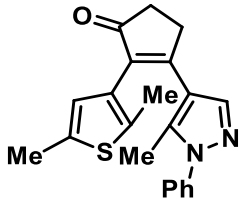
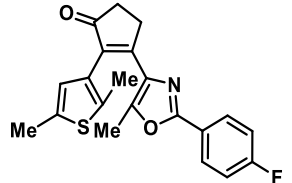
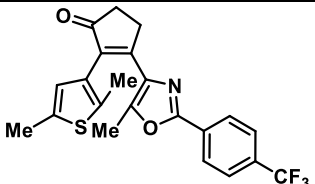
VI. Приложения

VI.1 Спектрально-кинетические свойства несимметричных ДАЭ

Таблица 12. Сводные данные по спектрально-кинетическим свойствам синтезированных диарилэтенон.

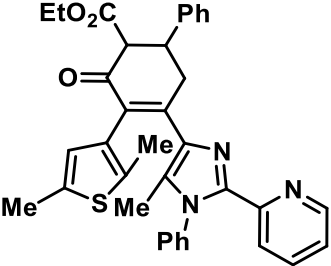
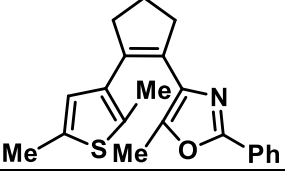
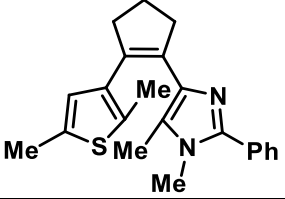
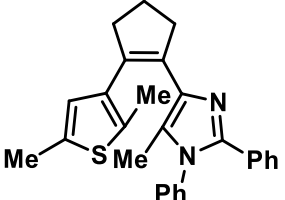
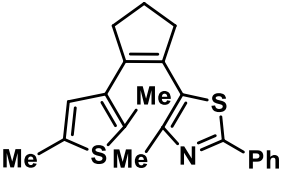
№ п/п	№	Структура	Растворитель ^a	λ_{\max}^A , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	λ_{\max}^B , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger	$t_{1/2}(B)$, ч
Производные циклопентенона								
1	5a		A	298 (26 000)	523 (7 600)	0.22	0.17	3 200
2	5b		A	284 (24 300)	549 (6 000)	0.20	0.01	1 900
3	5c		A	343 (22 000)	501 (4 300)	0.29	0.32	-
4	5d		A	313 (19 700)	490 (3 000)	0.31	0.70	-
5	5e		A	309 (9 400)	547 (4 600)	0.23	0.09	940

№ п/п	№	Структура	Растворитель ^a	λ_{\max}^A , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	λ_{\max}^B , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger	$t_{1/2}(B)$, ч
6	5f		A	283 (40 200)	505 (8 700)	0.27	0.04	9 600
7	5g		A	329 (24 500)	555 (5 900)	0.40	0.25	30.5
8	5h		A	323	554	-	-	61.1
9	5i		A	327 (20 000)	559 (5 900)	0.41	0.24	30.4
10	5j		A	327 (20 700)	558 (5 800)	0.40	0.25	175

№ п/п	№	Структура	Растворитель ^a	λ_{\max}^A , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	λ_{\max}^B , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger	$t_{1/2}(B)$, ч
11	5k		T	322 (31 100)	572 (7 000)	0.40	0.32	19.4
			A	319 (31 900)	563 (6 700)	0.35	0.22	8.6
12	5l		A	359 (13 300)	565 (4 500)	0.12	0.20	-
13	5m		A	346 (15 100)	540 (4 500)	0.12	0.23	-
14	5n		A	304 (23 700)	567 (4 000)	0.08	0.19	5.2
15	8a		A	293 (18 500)	517 (8 300)	0.23	0.11	2 500
16	8b		A	308 (21 100)	522 (7 600)	0.22	0.14	500

№ п/п	№	Структура	Растворитель ^a	λ_{\max}^A , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	λ_{\max}^B , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger	$t_{1/2}(B)$, ч
17	8c		A	293 (28 600)	515 (8 600)	0.23	0.10	700
18	8e		A	326 (30 000)	528 (9 300)	0.15	0.08	4 700
19	8h		A	312 (22 900)	524 (8 100)	0.40	-	-
Производные циклогексенона								
20	20b		A	291 (18 400)	504 (6 700)	0.41	0.10	-
21	20e		A	284 (18 300)	524 (4 400)	0.30	0.01	-

№ п/п	№	Структура	Растворитель ^a	λ_{\max}^A , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	λ_{\max}^B , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger	$t_{1/2}(B)$, ч
22	20f		A	285 (24 000)	493 (7 500)	0.28	0.035	-
23	20h		A	342 (10 100)	539 (4 700)	0.37	0.23	-
24	20g		A	287 (21 800), 324 (плечо)	549 (7 000)	0.31	0.06	-
29	20i		T	310 (24 200)	560 (5 600)	0.22	0.28	14.2
			A	310 (18 600)	549 (4 800)	0.27	0.21	13.0

№ п/п	№	Структура	Растворитель ^a	λ_{\max}^A , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	λ_{\max}^B , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger	$t_{1/2}(B)$, ч
30	19i		T	315 (22 200), 346 (плечо)	567 (6 900)	0.25	0.29	-
			A	309 (18 300), 341 (15 500)	560 (5 200)	0.26	0.20	-
Производные цикlopентена и циклогексена								
30	30c		A	290 (16 500)	452 (8 900)	0.40	0.10	-
31	30f		A	293 (16 600)	460 (7 000)	0.31	0.11	-
32	30g		A	296 (13 900)	481 (7 100)	0.34	-	-
33	30e		A	325 (16 000)	420 (4 500)	0.07	0.40	-

№ п/п	№	Структура	Растворитель ^a	λ_{\max}^A , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	λ_{\max}^B , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger	$t_{1/2}(B)$, ч
35	30i		A	304 (7 300)	500 (4 400)	0.11	0.24	-
34	30h		A	284 (9 000)	424 (4 000)	0.05	0.40	-
36	31a		A	293 (17 600)	457 (8 000)	0.43	-	-
37	31b		A	292 (14 800)	462 (5 600)	0.64	0.09	-
Оксимы и спирты - производные циклопентенонов								
38	37c		Г	-	-	0.49	0.142	-
			A	297 (25 800)	492 (7 700)	0.41	0.144	-

№ п/п	№	Структура	Растворитель ^a	λ_{\max}^A , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	λ_{\max}^B , нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger	$t_{1/2}(B)$, ч
39	37d		Г	-	-	0.36	<0.010	-
			А	290 (21 600)	500 (5 200)	0.32	<0.010	-
41	29a		Г	-	-	0.47	0.21	-
			А	289 (20 000)	457 (7 200)	0.53	0.17	14 200
42	29b		Г	-	-	0.61	0.040	-
			А	293 (14 200)	457 (7 200)	0.46	0.055	15 700
43	29f		Г	-	-	0.57	0.057	-
			А	289 (28 600)	447 (9 100)	0.52	0.080	-

^a Растворитель: А - ацетонитрил, Т - толуол, Г - гексан.

* Максимумы поглощения форм А и В диарилэтенон (молярный коэффициент экстинкции)

† Квантовый выход прямой фотохромной реакции при облучении УФ светом $\lambda = 313$ нм

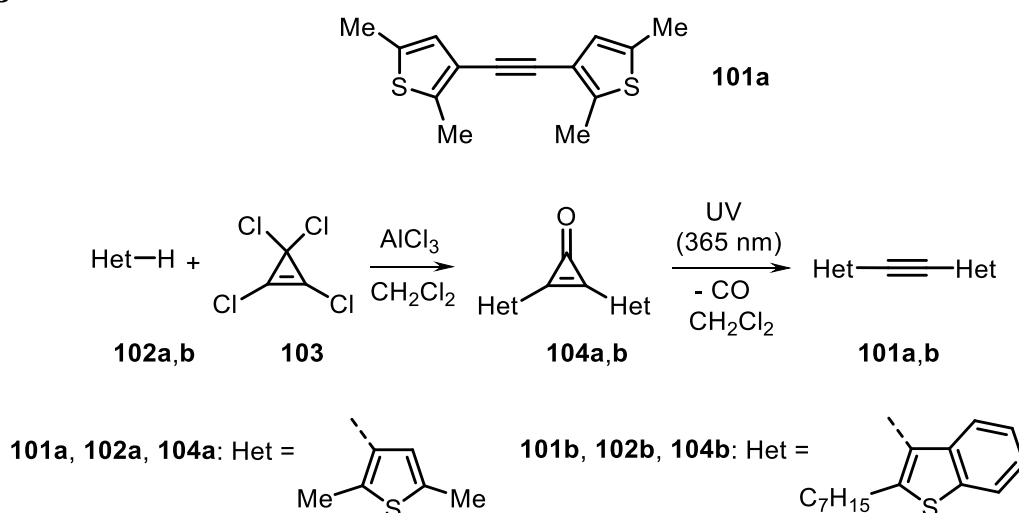
‡ Квантовый выход обратной фотохромной реакции при облучении УФ светом $\lambda = 436$ или 517 нм

†† Величина не измерялась

VI.2 Новый метод получения дитиенилацетиленов

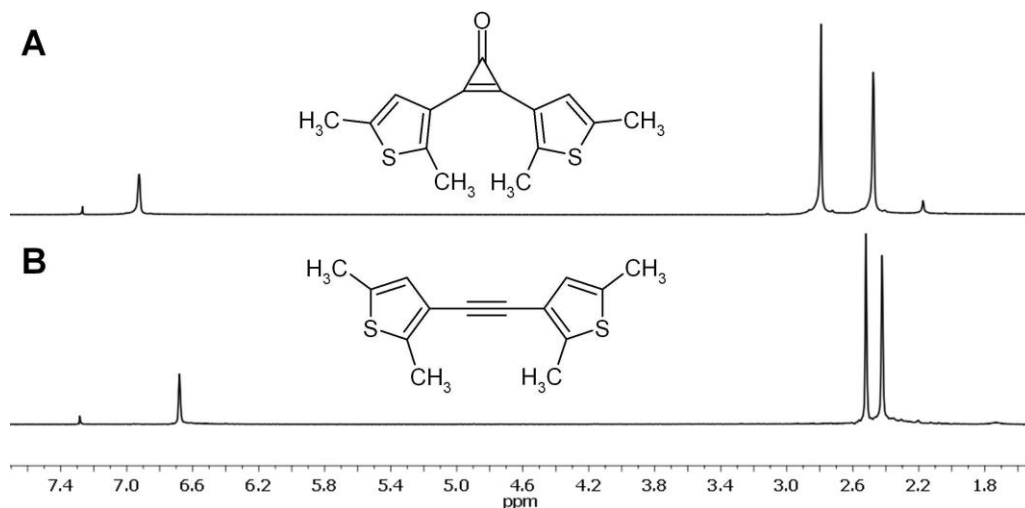
Как было указано в разделе II, одним из подходов к получению фотоактивных ДАЭ являются реакции аннелирования диарилацетиленов [311][312][313], в частности, 1,2-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)ацетилена **101a** (Схема 63). Исходя из последнего, были предложены методы синтеза фотохромных дитиенилэтенон на основе силолового [314][315], тионового [316], тиазинового [317], инденонового [62] и инденового [318] этеновых «мостиков». Наиболее эффективные литературные методы синтеза **101a** основаны на реакциях кросс-сочетания 3-иодо-2,5-диметилтиофена с производными ацетилена [316][314].

Схема 63



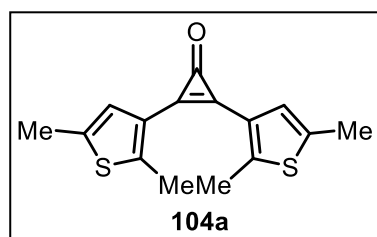
Нами разработан альтернативный двухстадийный подход к синтезу дитиенилацетиленов, требующий минимальное количество исходных реагентов. Первой стадией является алкилирование по Фриделю-Крафтсу соответствующих производных тиофена тетрахлорциклопропенном [319], второй стадией – фотоиндуцированное элиминирование монооксида углерода [320]. Из 2,5-диметилтиофена **102a** и 2-гептилбензотиофена **102b** нами были получены ранее неизвестные дитиенилциклопропенны **104a,b** (выходы 55% и 60%, соответственно). Эти соединения, в отличие от обычных дитиенилэтенон, при облучении УФ светом не образуют окрашенный фотоизомер. Однако мы обнаружили, что под воздействием УФ соединения **104a,b** количественно превращаются в соответствующие ацетилены **101**, что было подтверждено с помощью ^1H ЯМР спектроскопии (Рисунок 59). Препаративная фотореакция соединений **104** (загрузка на 0.7 ммоль дитиенилциклопропенона) привела к ацетиленам **101**, которые имеют чистоту >95% и не требуют дополнительной очистки.

Рисунок 59. ^1H ЯМР спектры (CDCl_3 , 200 МГц) соединения **104a** до (А) и после (В) облучения УФ светом (365 нм, 8 Вт) в течение 1 ч.



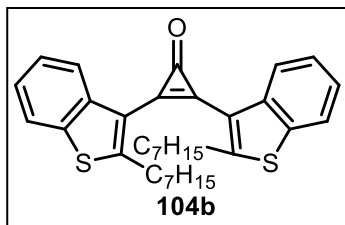
Таким образом, нами предложен эффективный подход к получению ценных структурных блоков для получения фотопереключаемых ДАЭ. Этот метод был успешно использован для получения серии ДАЭ на основе изохинолина, позволивших выявить влияние структуры на процесс фотоиндуцированного переноса заряда и его конкуренцию с фотоциклизацией [321].

Получение дитиенилциклопропенонов 104. К суспензии 0.82 г (6.2 ммоль) AlCl_3 в 10 мл сухого дихлорметана добавляют 0.98 г (5.6 ммоль) тетрахлорциклопропена при 0-5 °С. К реакционной массе прикапывают раствор соединения **102** (12.3 ммоль) в 10 мл сухого дихлорметана при температуре не выше 0 °С. Полученную суспензию перемешивают 2 ч при данной температуре и медленно выливают в лед. Отделяют органическую фазу, водную фазу экстрагируют дихлорметаном (2×50 мл), объединенные органические фазы промывают водой, 5% раствором NaHCO_3 , водой, высушивают над сульфатом магния и упаривают в вакууме. Соединение **104a** очищают колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир – этилацетат 6:1), соединение **104b** очищают перекристаллизацией из петролейного эфира.



2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопроп-2-ен-1-он (104a). Выход 55%, белые кристаллы, т. пл. 158-160 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.48 (с, 6H), 2.79 (с, 6H), 6.93 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.99, 15.22, 123.35, 124.48, 135.47, 138.46, 149.61, 152.52. Масс-спектр высокого разрешения

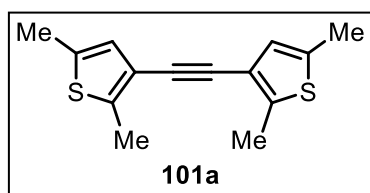
(ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OS}_2$: 275.0551; найдено: 275.0559.



2,3-Бис(2-гептилбензо[*b*]тиофен-3-ил)циклопроп-2-ен-1-он (104b). Выход 60%, белые кристаллы, т. пл. 84-86 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (т, $J = 6.5$ Гц, 6H), 1.19-1.45 (м, 16H), 1.74-1.87 (м, 4H), 3.28 (т, $J = 7.5$ Гц, 4H), 7.23-7.42 (м, 4H), 7.80-7.89 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.02, 22.56, 28.88, 29.05,$

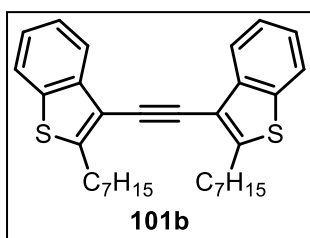
30.54, 31.67, 39.97, 119.12, 122.29, 123.14, 124.90, 125.09, 137.58, 138.25, 140.27, 154.37, 157.45. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{OS}_2$: 515.2437; найдено: 515.2429.

Получение дитиенилацетиленов 101. Раствор соответствующего дитиенилциклопропенона **104** (0.7 ммоль) в 10 мл сухого дихлорметана (также может быть использован хлороформ) облучают при интенсивном перемешивании УФ светом (365 нм, 8 Вт) до полного исчезновения исходного соединения (ТСХ контроль, около 5 часов). Реакционную массу упаривают и сушат в вакууме. Сырой продукт имеет чистоту >95%, аналитические образцы были получены перекристаллизацией из этанола.



3,3'-Этин-1,2-диилбис(2,5-диметилтиофен) 101a. Выход 99%, белые кристаллы, т. пл. 66-68 °С (лит. [322] 66-67 °С). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.43$ (с, 6H), 2.52 (с, 6H), 6.68 (с, 2H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$

вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$: 246.0537; найдено: 246.0539.



3,3'-Этин-1,2-диилбис(2-гептилбензо[*b*]тиофен) 101b. Выход 99%, белые кристаллы, т. пл. 63-65 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (т, $J = 6.7$ Гц, 6H), 1.27-1.57 (м, 16H), 1.84-1.96 (м, 4H), 3.23 (т, $J = 7.6$ Гц, 4H), 7.36-7.42 (м, 2H), 7.46-7.52 (м, 2H), 7.83 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 8.02 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7,$

29.2, 29.4, 30.3, 31.2, 31.9, 87.7, 115.4, 122.3, 122.5, 124.5, 124.7, 137.6, 139.9, 150.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{S}_2$: 487.2488; найдено: 487.2471.

VII. Список литературы

1. Irie M. Diarylethene Molecular Photoswitches. Wiley-VCH, – 2021. – P. 1–226. DOI: 10.1002/9783527822850.
2. Irie M., Fukaminato T., Matsuda K., Kobatake S. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – № 24. – P. 12174–12277. DOI: 10.1021/cr500249p.
3. Mallory F.B., Mallory C.W. Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules // *Organic Reactions.* – 1984. – P. 1–456. DOI: 10.1002/0471264180.or030.01.
4. Jørgensen K.B. Photochemical Oxidative Cyclisation of Stilbenes and Stilbenoids—The Mallory-Reaction // *Molecules.* – 2010. – V. 15. – № 6. – P. 4334–4358. DOI: 10.3390/molecules15064334.
5. Sponza A.D., Liu D., Chen E.P., Shaw A., Diawara L., Chiu M. Synthesis strategies for non-symmetric, photochromic diarylethenes // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – V. 18. – № 37. – P. 7238–7252. DOI: 10.1039/D00B01556C.
6. Lvov A.G., Shirinyan V.Z. Photoinduced Rearrangements of Diarylethenes // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2016. – V. 52. – № 9. – P. 658–665. DOI: 10.1007/s10593-016-1946-z.
7. Lvov A.G. Switching the Mallory Reaction to Synthesis of Naphthalenes, Benzannulated Heterocycles, and Their Derivatives // *J. Org. Chem.* – 2020. – V. 85. – № 14. – P. 8749–8759. DOI: 10.1021/acs.joc.0c00924.
8. Lvov A.G., Yokoyama Y., Shirinian V.Z. Post-Modification of the Ethene Bridge in the Rational Design of Photochromic Diarylethenes // *Chem. Rec.* – 2020. – V. 20. – № 1. – P. 51–63. DOI: 10.1002/tcr.201900015.
9. Irie M. Diarylethenes for Memories and Switches // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – № 5. – P. 1685–1716. DOI: 10.1021/cr980069d.
10. Parker C.O., Spoerri P.E. Photochemical Conversion of Stilbene to Phenanthrene // *Nature.* – 1950. – V. 166. – № 4223. – P. 603. DOI: 10.1038/166603a0.
11. Nakagawa Y., Kinoshita K., Kasuno M., Nishimura R., Morimoto M., Yokojima S., Hatakeyama M., Sakamoto Y., Nakamura S., Uchida K. White light emission generated by two stacking patterns of a single organic molecular crystal // *Mater. Adv.* – 2022. DOI: 10.1039/D2MA00670G.
12. Krzeszewski M., Ito H., Itami K. Infinitene: A Helically Twisted Figure-Eight [12]Circulene Topoisomer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – V. 144. – № 2. – P. 862–871. DOI: 10.1021/jacs.1c10807.

13. Li Q., Zhang Y., Xie Z., Zhen Y., Hu W., Dong H. Polycyclic aromatic hydrocarbon-based organic semiconductors: ring-closing synthesis and optoelectronic properties // *J. Mater. Chem. C.* – 2022. – V. 10. – № 7. – P. 2411–2430. DOI: 10.1039/D1TC04866J.
14. Saal F., Zhang F., Holzapfel M., Stolte M., Michail E., Moos M., Schmiedel A., Krause A.-M., Lambert C., Würthner F., et al. [n]Helicene Diimides (n = 5, 6, and 7): Through-Bond versus Through-Space Conjugation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – № 51. – P. 21298–21303. DOI: 10.1021/jacs.0c11053.
15. Čavlović D., Häussinger D., Blacque O., Ravat P., Juriček M. Nonacethrene Unchained: A Cascade to Chiral Contorted Conjugated Hydrocarbon with Two sp³-Defects // *JACS Au.* – 2022. – V. 2. – № 7. – P. 1616–1626. DOI: 10.1021/jacsau.2c00190.
16. Jolly A., Miao D., Daigle M., Morin J.-F. Emerging Bottom-Up Strategies for the Synthesis of Graphene Nanoribbons and Related Structures // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – V. 59. – № 12. – P. 4624–4633. DOI: 10.1002/anie.201906379.
17. Kellogg R.M., Groen M.B., Wynberg H. Photochemically induced cyclization of some furyl- and thienylethenes // *J. Org. Chem.* – 1967. – V.32. – № 10. – P. 3093–3100. DOI: 10.1021/jo01285a035.
18. Irie M., Mohri M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives // *J. Org. Chem.* – 1988. – V. 53. – № 4. – P. 803–808. DOI: 10.1021/jo00239a022.
19. Nakamura S., Irie M. Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study // *J. Org. Chem.* – 1988. – V. 53. – № 26. – P. 6136–6138. DOI: 10.1021/jo00261a035.
20. Irie M., Kobatake S., Horichi M. Reversible Surface Morphology Changes of a Photochromic Diarylethene Single Crystal by Photoirradiation // *Science.* – 2001. – V. 291. – № 5509. – P. 1769–1772. DOI: 10.1126/science.291.5509.1769.
21. Kobatake S., Takami S., Muto H., Ishikawa T., Irie M. Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation // *Nature.* – 2007. – V. 446. – № 7137. – P. 778–781. DOI: 10.1038/nature05669.
22. Goulet-Hanssens A., Eisenreich F., Hecht S. Enlightening Materials with Photoswitches // *Adv. Mater.* – 2020. – V. 32. – № 20. – P. 1905966. DOI: 10.1002/adma.201905966.
23. Zhang J., Tian H. The Endeavor of Diarylethenes: New Structures, High Performance, and Bright Future // *Adv. Opt. Mater.* – 2018. – V. 6. – № 6. – P. 1701278. DOI: 10.1002/adom.201701278.
24. Szymański W., Beierle J.M., Kistemaker H.A. V, Velema W.A., Feringa B.L. Reversible Photocontrol of Biological Systems by the Incorporation of Molecular Photoswitches // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – № 8. – P. 6114–6178. DOI: 10.1021/cr300179f.

25. Volarić J., Szymanski W., Simeth N.A., Feringa B.L. Molecular photoswitches in aqueous environments // *Chem. Soc. Rev.* – 2021. – V. 50. – № 22. – P. 12377–12449. DOI: 10.1039/D0CS00547A.
26. Welleman I.M., Hoorens M.W.H., Feringa B.L., Boersma H.H., Szymański W. Photoresponsive molecular tools for emerging applications of light in medicine // *Chem. Sci.* – 2020. – V. 11. – № 43. – P. 11672–11691. DOI: 10.1039/D0SC04187D.
27. Uno K., Bossi M.L., Irie M., Belov V.N., Hell S.W. Reversibly Photoswitchable Fluorescent Diarylethenes Resistant against Photobleaching in Aqueous Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – № 41. – P. 16471–16478. DOI: 10.1021/jacs.9b08748.
28. Uno K., Aktalay A., Bossi M.L., Irie M., Belov V.N., Hell S.W. Turn-on mode diarylethenes for bioconjugation and fluorescence microscopy of cellular structures // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2021. – V. 118. – № 14. – P. e2100165118. DOI: 10.1073/pnas.2100165118.
29. Barachevsky V.A., Krayushkin M.M. Photochromic organic compounds for optical memory // *Russ. Chem. Bull.* – 2008. – V. 57. – № 4. – P. 867–875. DOI: 10.1007/s11172-008-0124-6.
30. Jia C., Migliore A., Xin N., Huang S., Wang J., Yang Q., Wang S., Chen H., Wang D., Feng B., et al. Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity // *Science.* – 2016. – V. 352. – № 6292. – P. 1443–1445. DOI: 10.1126/science.aaf6298.
31. Fuhrmann A., Göstl R., Wendt R., Kötteritzsch J., Hager M.D., Schubert U.S., Brademann-Jock K., Thünemann A.F., Nöchel U., Behl M., et al. Conditional repair by locally switching the thermal healing capability of dynamic covalent polymers with light // *Nat. Commun.* – 2016. – V. 7. – № 1. – P. 13623. DOI: 10.1038/ncomms13623.
32. Orgiu E., Crivillers N., Herder M., Grubert L., Pätzelt M., Frisch J., Pavlica E., Duong D.T., Bratina G., Salleo A., et al. Optically switchable transistor via energy-level phototuning in a bicomponent organic semiconductor // *Nat. Chem.* – 2012. – V. 4. – № 8. – P. 675–679. DOI: 10.1038/nchem.1384.
33. Leydecker T., Herder M., Pavlica E., Bratina G., Hecht S., Orgiu E., Samorì P. Flexible non-volatile optical memory thin-film transistor device with over 256 distinct levels based on an organic bicomponent blend // *Nat. Nanotechnol.* – 2016. – V. 11. – № 9. – P. 769–775. DOI: 10.1038/nnano.2016.87.
34. Liu Z., Wang H.I., Narita A., Chen Q., Mics Z., Turchinovich D., Kläui M., Bonn M., Müllen K. Photoswitchable Micro-Supercapacitor Based on a Diarylethene-Graphene Composite Film // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – № 28. – P. 9443–9446. DOI: 10.1021/jacs.7b04491.

35. Komarov I. V, Afonin S., Babii O., Schober T., Ulrich A.S. Efficiently Photocontrollable or Not? Biological Activity of Photoisomerizable Diarylethenes // *Chem. – A Eur. J.* – 2018. – V. 24. – № 44. – P. 11245–11254. DOI: 10.1002/chem.201801205.
36. Babii O., Afonin S., Diel C., Huhn M., Dommermuth J., Schober T., Koniev S., Hrebonkin A., Nesterov-Mueller A., Komarov I. V, et al. Diarylethene-Based Photoswitchable Inhibitors of Serine Proteases // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – № 40. – P. 21789–21794. DOI: 10.1002/anie.202108847.
37. Wilson D., Li J.W., Branda N.R. Visible-Light-Triggered Activation of a Protein Kinase Inhibitor // *ChemMedChem.* – 2017. – V. 12. – № 4. – P. 284–287. DOI: 10.1002/cmdc.201600632.
38. Babii O., Afonin S., Berditsch M., Reißer S., Mykhailiuk P.K., Kubyshkin V.S., Steinbrecher T., Ulrich A.S., Komarov I. V. Controlling Biological Activity with Light: Diarylethene-Containing Cyclic Peptidomimetics // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 13. – P. 3392–3395. DOI: 10.1002/anie.201310019.
39. Eisenreich F., Kathan M., Dallmann A., Ihrig S.P., Schwaar T., Schmidt B.M., Hecht S. A photoswitchable catalyst system for remote-controlled (co)polymerization in situ // *Nat. Catal.* – 2018. – V. 1. – № 7. – P. 516–522. DOI: 10.1038/s41929-018-0091-8.
40. Majee D., Presolski S. Dithienylethene-Based Photoswitchable Catalysts: State of the Art and Future Perspectives // *ACS Catal.* – 2021. – V. 11. – № 4. – P. 2244–2252. DOI: 10.1021/acscatal.0c05232.
41. Yam V.W.-W., Ko C.-C., Zhu N. Photochromic and Luminescence Switching Properties of a Versatile Diarylethene-Containing 1,10-Phenanthroline Ligand and Its Rhenium(I) Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – № 40. – P. 12734–12735. DOI: 10.1021/ja047446q.
42. Krayushkin M.M. Synthesis of Photochromic Dihetarylethenes. (Review) // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2001. – V. 37. – № 1. – P. 15–36. DOI: 10.1023/A:1017584616165.
43. Krayushkin M.M., Barachevsky V.A., Irie M. Synthesis of thienyl-containing photochromes (dithienylethenes, fulgides, fulgimides, and spirocompounds) // *Heteroat. Chem.* – 2007. – V. 18. – № 5. – P. 557–567. DOI: 10.1002/hc.20334.
44. Krayushkin M.M., Kalik M.A., Migulin V.A. McMurry reaction in the synthesis of photochromic dihetarylethenes // *Russ. Chem. Rev.* – 2009. – V. 78. – № 4. – P. 329–336. DOI: 10.1070/rc2009v078n04abeh004018.
45. Szalóki G., Pozzo J.-L. Synthesis of Symmetrical and Nonsymmetrical Bisthienylcyclopentenes // *Chem. – A Eur. J.* – 2013. – V. 19. – № 34. – P. 11124–11132. DOI: 10.1002/chem.201301645.

46. Pu S.-Z., Sun Q., Fan C.-B., Wang R.-J., Liu G. Recent advances in diarylethene-based multi-responsive molecular switches // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – V. 4. – № 15. – P. 3075–3093. DOI: 10.1039/C6TC00110F.
47. Hanazawa M., Sumiya R., Horikawa Y., Irie M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-bis (2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)perfluorocycloalkene derivatives // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1992. – № 3. – P. 206–207. DOI: 10.1039/C39920000206.
48. Hiroto S., Suzuki K., Kamiya H., Shinokubo H. Synthetic protocol for diarylethenes through Suzuki–Miyaura coupling // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – № 25. – P. 7149–7151. DOI: 10.1039/C1CC12020D.
49. Krayushkin M.M., Kalik M.A. 1,2-Bis(Hetaryl)Perfluorocyclopentenes as Unique Thermally Irreversible Photochromes. Synthesis and Structural Singularities BT - Fluorine in Heterocyclic Chemistry Volume 1: 5-Membered Heterocycles and Macrocycles / ed. Nenajdenko V. Springer, – 2014. – P. 515–553. DOI: 10.1007/978-3-319-04346-3_12.
50. Lucas L.N., Jong J.J.D. de, Esch J.H. van, Kellogg R.M., Feringa B.L. Syntheses of Dithienylcyclopentene Optical Molecular Switches // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – V. 2003. – № 1. – P. 155–166. DOI: 10.1002/1099-0690(200301)2003:1<155::AID-EJOC155>3.0.CO;2-S.
51. Irie M., Sayo K. Solvent effects on the photochromic reactions of diarylethene derivatives // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – № 19. – P. 7671–7674. DOI: 10.1021/j100198a035.
52. Shorunov S. V, Krayushkin M.M., Stoyanovich F.M., Irie M. A convenient synthesis of 3,4-diaryl(hetaryl)-substituted maleimides and maleic anhydrides // *Russ. J. Org. Chem.* – 2006. – V. 42. – № 10. – P. 1490–1497. DOI: 10.1134/S1070428006100162.
53. Mörtel M., Witt A., Heinemann F.W., Bochmann S., Bachmann J., Khusniyarov M.M. Synthesis, Characterization, and Properties of Iron(II) Spin-Crossover Molecular Photoswitches Functioning at Room Temperature // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – № 21. – P. 13174–13186. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01952.
54. Zhu W., Yang Y., Métivier R., Zhang Q., Guillot R., Xie Y., Tian H., Nakatani K. Unprecedented Stability of a Photochromic Bisthienylethene Based on Benzobisthiadiazole as an Ethene Bridge // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – № 46. – P. 10986–10990. DOI: 10.1002/anie.201105136.
55. Kawai T., Iseda T., Irie M. Photochromism of triangle terthiophene derivatives as molecular re-router // *Chem. Commun.* – 2004. – № 1. – P. 72–73. DOI: 10.1039/B311334E.

56. Fukumoto S., Nakashima T., Kawai T. Photon-Quantitative Reaction of a Dithiazolylarylene in Solution // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – № 7. – P. 1565–1568. DOI: 10.1002/anie.201006844.
57. Fukumoto S., Nakashima T., Kawai T. Synthesis and photochromic properties of a dithiazolylindole // *Dyes Pigm.* – 2012. – V. 92. – № 2. – P. 868–871. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.05.027.
58. Krayushkin M.M., Ivanov S.N., Martynkin A.Y., Lichitsky B. V, Dudinov A.A., Uzhinov B.M. Photochromic dihetarylethenes. 7. Synthesis of bis(thienylazoles), photochromic analogs of diarylethenes // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – V. 50. – № 1. – P. 116–121. DOI: 10.1023/A:1009541605405.
59. Nakashima T., Atsumi K., Kawai S., Nakagawa T., Hasegawa Y., Kawai T. Photochromism of Thiazole-Containing Triangle Terarylenes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – V. 2007. – № 19. – P. 3212–3218. DOI: 10.1002/ejoc.200700074.
60. Nakashima T., Goto M., Kawai S., Kawai T. Photomodulation of Ionic Interaction and Reactivity: Reversible Photoconversion between Imidazolium and Imidazolinium // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – № 44. – P. 14570–14575. DOI: 10.1021/ja802986y.
61. Krayushkin M.M., Pashchenko D. V, Lichitskii B. V, Valova T.M., Strokach Y.P., Barachevskii V.A. Synthesis and properties of dihetaryl-substituted furanones. Synthesis of photochromic dithienylethenes containing a furanone bridging fragment // *Russ. J. Org. Chem.* – 2006. – V. 42. – № 12. – P. 1816–1821. DOI: 10.1134/S1070428006120104.
62. Morinaka K., Ubukata T., Yokoyama Y. Structurally Versatile Novel Photochromic Bisarylindenone and Its Acetal: Achievement of Large Cyclization Quantum Yield // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – № 17. – P. 3890–3893. DOI: 10.1021/ol901497t.
63. Shirinian V.Z., Shimkin A.A., Lonshakov D. V, Lvov A.G., Krayushkin M.M. Synthesis and spectral properties of a novel family of photochromic diarylethenes-2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2012. – V. 233. – P. 1–14. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.02.011.
64. Sysoiev D., Yushchenko T., Scheer E., Groth U., Steiner U.E., Exner T.E., Huhn T. Pronounced effects on switching efficiency of diarylcycloalkenes upon cycloalkene ring contraction // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – № 92. – P. 11355–11357. DOI: 10.1039/C2CC35726G.
65. Inaba K., Iwai R., Morimoto M., Irie M. Thermally reversible photochromism of dipyrrolylethenes // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2019. – V. 18. – № 9. – P. 2136–2141. DOI: 10.1039/C8PP00557E.
66. Cheng H.-B., Huang Y.-D., Zhao L., Li X., Wu H.-C. A prominent bathochromic shift effect of

- indole-containing diarylethene derivatives // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – V. 13. – № 11. – P. 3470–3475. DOI: 10.1039/C4OB02619E.
67. Walko M., Feringa B.L. Synthesis and Properties of Dipyridylcyclopentenes // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – V. 431. – № 1. – P. 549–553. DOI: 10.1080/15421400590947379.
68. Takeshita M., Ogawa M., Miyata K., Yamato T. Synthesis and photochromic reaction of 1,2-diphenylperfluorocyclopentenes // *J. Phys. Org. Chem.* – 2003. – V. 16. – № 2. – P. 148–151. DOI: 10.1002/poc.586.
69. Lvov A.G., Khusniyarov M.M., Shirinian V.Z. Azole-based diarylethenes as the next step towards advanced photochromic materials // *J. Photochem. Photobiol. C.* – 2018. – V. 36. – P. 1–23. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2018.04.002.
70. Verchozina Y.A., Lvov A.G. Effect of incorporation of silole and phosphole heterocycles into photoswitchable diarylethenes // *J. Organomet. Chem.* – 2022. – V. 957. – P. 122151. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122151.
71. Lvov A.G., Bredihhin A. Azulene as an ingredient for visible-light- and stimuli-responsive photoswitches // *Org. Biomol. Chem.* – 2021. – V. 19. – № 20. – P. 4460–4468. DOI: 10.1039/D1OB00422K.
72. Gilat S.L., Kawai S.H., Lehn J.-M. Light-Triggered Molecular Devices: Photochemical Switching Of optical and Electrochemical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species // *Chem. – A Eur. J.* – 1995. – V. 1. – № 5. – P. 275–284. DOI: 10.1002/chem.19950010504.
73. Göstl R., Hecht S. Controlling Covalent Connection and Disconnection with Light // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 33. – P. 8784–8787. DOI: 10.1002/anie.201310626.
74. Hou I.C.-Y., Berger F., Narita A., Müllen K., Hecht S. Proton-Gated Ring-Closure of a Negative Photochromic Azulene-Based Diarylethene // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – V. 59. – № 42. – P. 18532–18536. DOI: 10.1002/anie.202007989.
75. Ogawa H., Takagi K., Ubukata T., Okamoto A., Yonezawa N., Delbaere S., Yokoyama Y. Bisarylindenols: fixation of conformation leads to exceptional properties of photochromism based on 6π -electrocyclization // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – № 97. – P. 11838–11840. DOI: 10.1039/C2CC35793C.
76. Hai Y., Ye H., Li Z., Zou H., Lu H., You L. Light-Induced Formation/Scission of C–N, C–O, and C–S Bonds Enables Switchable Stability/Degradability in Covalent Systems // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – № 48. – P. 20368–20376. DOI: 10.1021/jacs.1c09958.
77. Ushioji Y., Hase T., Iinuma Y., Takata A., Yoshida J. Synthesis of photochromic diarylethenes using a microflow system // *Chem. Commun.* – 2007. – № 28. – P. 2947–

2949. DOI: 10.1039/B702277H.
78. Mosquera Á., Fernández M.I., Canle Lopez M., Pérez Sestelo J., Sarandeses L.A. Nonsymmetrical 3,4-Dithienylmaleimides by Cross-Coupling Reactions with Indium Organometallics: Synthesis and Photochemical Studies // *Chem. – A Eur. J.* – 2014. – V. 20. – № 44. – P. 14524–14530. DOI: 10.1002/chem.201403736.
79. Migulin V.A., Krayushkin M.M., Barachevsky V.A., Kobeleva O.I., Valova T.M., Lyssenko K.A. Synthesis and Characterization of Nonsymmetric Cyclopentene-Based Dithienylethenes // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – № 1. – P. 332–340. DOI: 10.1021/jo201966g.
80. Li X., Ma Y., Wang B., Li G. “Lock and Key Control” of Photochromic Reactivity by Controlling the Oxidation/Reduction State // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – № 16. – P. 3639–3642. DOI: 10.1021/ol8013655.
81. Traven V.F., Bochkov A.Y., Krayushkin M.M., Yarovenko V.N., Nabatov B. V, Dolotov S.M., Barachevsky V.A., Beletskaya I.P. Coumarinyl(thienyl)thiazoles: Novel Photochromes with Modulated Fluorescence // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – № 6. – P. 1319–1322. DOI: 10.1021/ol800223g.
82. Micheau J.-C., Coudret C., Kobeleva O.I., Barachevsky V.A., Yarovenko V.N., Ivanov S.N., Lichitsky B. V, Krayushkin M.M. Quantitative study of photochromic transformations of diarylethene derivatives with either perhydrocyclopentene or oxazolone or lactone units // *Dyes Pigm.* – 2014. – V. 106. – P. 32–38. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.02.013.
83. Nakashima T., Tsuchie K., Kanazawa R., Li R., Iijima S., Galangau O., Nakagawa H., Mutoh K., Kobayashi Y., Abe J., et al. Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – № 22. – P. 7023–7026. DOI: 10.1021/jacs.5b02826.
84. Mizutsu R., Asato R., Martin C.J., Yamada M., Nishikawa Y., Katao S., Yamada M., Nakashima T., Kawai T. Photo-Lewis Acid Generator Based on Radical-Free 6π Photocyclization Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – № 51. – P. 20043–20047. DOI: 10.1021/jacs.9b11821.
85. Li R., Nakashima T., Galangau O., Iijima S., Kanazawa R., Kawai T. Photon-Quantitative 6π -Electrocyclization of a Diarylbenzo[b]thiophene in Polar Medium // *Chem. – An Asian J.* – 2015. – V. 10. – № 8. – P. 1725–1730. DOI: 10.1002/asia.201500328.
86. Ho T.-I., Wu J.-Y., Wang S.-L. Novel Photochemical Rearrangement of Styrylfurans // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – № 17. – P. 2558–2560. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990903)38:17<2558::AID-ANIE2558>3.0.CO;2-E.
87. Wu J.-Y., Ho J.-H., Shih S.-M., Hsieh T.-L., Ho T.-I. Solvent-Dependent Photochemical Rearrangements of Ethers of Styrylheterocycles // *Org. Lett.* – 1999. – V. 1. – № 7. – P.

- 1039–1041. DOI: 10.1021/ol990828u.
88. Ho T.-I., Ho J.-H., Wu J.-Y. Novel Acid-Catalyzed Hydrolysis of an Intermediate from a Photorearrangement of Stilbenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – № 35. – P. 8575–8576. DOI: 10.1021/ja0011562.
89. Ho J.-H., Ho T.-I., Liu R.S.H. Proton-Assisted Switching of Reaction Pathways of Stilbene Analogues Brought by Direct Irradiation // *Org. Lett.* – 2001. – V. 3. – № 3. – P. 409–411. DOI: 10.1021/ol006917k.
90. Chen Y.-Z., Ni C.-W., Teng F.-L., Ding Y.-S., Lee T.-H., Ho J.-H. Construction of polyaromatics via photocyclization of 2-(fur-3-yl)ethenylarenes, using a 3-furyl group as an isopropenyl equivalent synthon // *Tetrahedron.* – 2014. – V. 70. – № 9. – P. 1748–1762. DOI: 10.1016/j.tet.2014.01.035.
91. Samori S., Hara M., Ho T.-I., Tojo S., Kawai K., Endo M., Fujitsuka M., Majima T. Dihydrophenanthrene-Type Intermediates during Photoreaction of trans-4'-Benzyl-5-styrylfuran // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70. – № 7. – P. 2708–2712. DOI: 10.1021/jo047977x.
92. Auzias M., Häussinger D., Neuburger M., Wegner H.A. Photoinduced Rearrangements of 3,3'-Bis(arylbenzofurans) // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – № 3. – P. 474–477. DOI: 10.1021/ol102816a.
93. Shimkin A.A., Shirinian V.Z., Mailian A.K., Lonshakov D. V., Gorokhov V. V., Krayushkin M.M. Acylation of Meldrum's acid with arylacetic acid imidazolides as a convenient method for the synthesis of 4-aryl-3-oxobutanoates // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – V. 60. – № 1. – P. 139–142. DOI: 10.1007/s11172-011-0019-9.
94. Borsche W., Klein A. Über 1.2-Diphenyl-3-oxocyclopenten-(1) // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1939. – V. 72. – № 12. – P. 2082–2082. DOI: 10.1002/cber.19390721209.
95. Khaghaninejad S., Heravi M.M. Chapter Three - Paal-Knorr Reaction in the Synthesis of Heterocyclic Compounds / ed. Katritzky A.R.B.T.-A. in *H.C. Academic Press*, – 2014. – V. 111. – P. 95–146. DOI: 10.1016/B978-0-12-420160-6.00003-3.
96. Stetter H., Simons L. Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXXVI. Synthesen und Reaktionen von 3-Acyl-1,5-dicarbonyl-Verbindungen // *Chem. Ber.* – 1985. – V. 118. – № 8. – P. 3172–3187. DOI: 10.1002/cber.19851180817.
97. Stepherson J.R., Fronczek F.R., Kartika R. An expedient synthesis of functionalized 1,4-diketone-derived compounds via silyloxyallyl cation intermediates // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – № 11. – P. 2300–2303. DOI: 10.1039/C5CC09763K.
98. Borisov D.D., Chermashentsev G.R., Novikov R.A., Tomilov Y. V. Coupling of Styrylmalonates with Furan and Benzofuran Carbaldehydes: Synthesis and Chemistry of

- Substituted (4-Oxocyclopent-2-enyl)malonates // *J. Org. Chem.* – 2021. – V. 86. – № 12. – P. 8489–8499. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00536.
99. Habermas K.L., Denmark S.E., Jones T.K. The Nazarov Cyclization // *Organic Reactions.* – 2004. – P. 1–158. DOI: 10.1002/0471264180.or045.01.
 100. Vinogradov M.G., Turova O. V, Zlotin S.G. Nazarov reaction: current trends and recent advances in the synthesis of natural compounds and their analogs // *Org. Biomol. Chem.* – 2017. – V. 15. – № 39. – P. 8245–8269. DOI: 10.1039/C7OB01981E.
 101. Yadykov A. V, Shirinian V.Z. Recent Advances in the Interrupted Nazarov Reaction // *Adv. Synth. Catal.* – 2020. – V. 362. – № 4. – P. 702–723. DOI: 10.1002/adsc.201901001.
 102. Frontier A.J., Hernandez J.J. New Twists in Nazarov Cyclization Chemistry // *Acc. Chem. Res.* – 2020. – V. 53. – № 9. – P. 1822–1832. DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00284.
 103. Aggarwal V.K., Belfield A.J. Catalytic Asymmetric Nazarov Reactions Promoted by Chiral Lewis Acid Complexes // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – № 26. – P. 5075–5078. DOI: 10.1021/ol036133h.
 104. Walz I., Togni A. Ni(ii)-catalyzed enantioselective Nazarov cyclizations // *Chem. Commun.* – 2008. – № 36. – P. 4315–4317. DOI: 10.1039/B806870D.
 105. Xu Z., Ren H., Wang L., Tang Y. Efficient catalytic enantioselective Nazarov cyclizations of divinyl ketoesters // *Org. Chem. Front.* – 2015. – V. 2. – № 7. – P. 811–814. DOI: 10.1039/C5QO00099H.
 106. Walz I., Bertogg A., Togni A. Cationic Vanadium(IV) Complexes as Efficient Catalysts for Nazarov Cyclizations // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – V. 2007. – № 16. – P. 2650–2658. DOI: 10.1002/ejoc.200700156.
 107. Semenova M.N., Demchuk D. V, Tsyganov D. V, Chernysheva N.B., Samet A. V, Silyanova E.A., Kislyi V.P., Maksimenko A.S., Varakutin A.E., Konyushkin L.D., et al. Sea Urchin Embryo Model As a Reliable in Vivo Phenotypic Screen to Characterize Selective Antimitotic Molecules. Comparative evaluation of Combretapyrazoles, -isoxazoles, -1,2,3-triazoles, and -pyrroles as Tubulin-Binding Agents // *ACS Comb. Sci.* – 2018. – V. 20. – № 12. – P. 700–721. DOI: 10.1021/acscombsci.8b00113.
 108. Karatoprak G.Ş., Küpeli Akkol E., Genç Y., Bardakçı H., Yücel Ç., Sobarzo-Sánchez E. Combretastatins: An Overview of Structure, Probable Mechanisms of Action and Potential Applications // *Molecules* . – 2020. – V. 25. – № 11. DOI: 10.3390/molecules25112560.
 109. Knoevenagel E., Speyer E. Ueber die condensirende Wirkung organischer Basen // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1902. – V. 35. – № 1. – P. 395–399. DOI: 10.1002/cber.19020350165.
 110. García-Raso A., García-Raso J., Campaner B., Mestres R., Sinisterra J. V. An Improved

- Procedure for the Michael Reaction of Chalcones // *Synthesis*. – 1982. – V. 1982. – № 12. – P. 1037–1041. DOI: 10.1055/s-1982-30055.
111. Huang B.-S., Parish E.J., Miles D.H. Selective cleavage of .beta.-keto esters by 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(DABCO) // *J. Org. Chem.* – 1974. – V. 39. – № 17. – P. 2647–2648. DOI: 10.1021/jo00931a051.
112. Yamaguchi T., Kamihashi Y., Ozeki T., Uyama A., Kitai J., Kasuno M., Sumaru K., Kimura Y., Yokojima S., Nakamura S., et al. Photochromic Reaction of Diarylethenes Having Phenol Moiety as an Aryl Ring // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2014. – V. 87. – № 4. – P. 528–538. DOI: 10.1246/bcsj.20130252.
113. Kathan M., Eisenreich F., Jurissek C., Dallmann A., Gurke J., Hecht S. Light-driven molecular trap enables bidirectional manipulation of dynamic covalent systems // *Nat. Chem.* – 2018. – V. 10. – № 10. – P. 1031–1036. DOI: 10.1038/s41557-018-0106-8.
114. Shirinian V.Z., Lonshakov D. V, Kachala V. V, Zavarzin I. V, Shimkin A.A., Lvov A.G., Krayushkin M.M. Regio- and Chemoselective Bromination of 2,3-Diarylcyclopent-2-en-1-ones // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – № 18. – P. 8112–8123. DOI: 10.1021/jo301474j.
115. Wang S.-K., Chen M.-T., Zhao D.-Y., You X., Luo Q.-L. Iodine-Catalyzed Oxidative Aromatization: A Metal-Free Concise Approach to meta-Substituted Phenols from Cyclohex-2-enones // *Adv. Synth. Catal.* – 2016. – V. 358. – № 24. – P. 4093–4099. DOI: 10.1002/adsc.201600930.
116. Rao H.S.P., Senthilkumar S.P. Domino Michael–Aldol Reactions on 1,4-Diarylbut-2-ene-1,4-diones with Methyl Acetoacetate Furnish Methyl 2-Aroyl-4-hydroxy-6-oxo-4-arylcyclohexane-1-carboxylate Derivatives // *J. Org. Chem.* – 2004. – V. 69. – № 7. – P. 2591–2594. DOI: 10.1021/jo0353839.
117. Xu K., Fang Y., Yan Z., Zha Z., Wang Z. A Highly Tunable Stereoselective Dimerization of Methyl Ketone: Efficient Synthesis of E- and Z-1,4-Enediones // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – № 9. – P. 2148–2151. DOI: 10.1021/ol4006344.
118. Kalaitzakis D., Triantafyllakis M., Alexopoulou I., Sofiadis M., Vassilikogiannakis G. One-Pot Transformation of Simple Furans into 4-Hydroxy-2-cyclopentenones in Water // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 48. – P. 13201–13205. DOI: 10.1002/anie.201407477.
119. Kose M., Şekerci Ç.Y., Suzuki K., Yokoyama Y. Synthesis of photochromic 2,3-bis(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-1,4-naphthoquinone derivatives // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2011. – V. 219. – № 1. – P. 58–61. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.01.016.
120. Kose M., Orhan E., Suzuki K., Tutar A., Ünlü C.S., Yokoyama Y. Preparation and photochromic properties of 2,3-bisarylbenz[f]indenones // *J. Photochem. Photobiol. A.* –

2013. – V. 257. – P. 50–53. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2013.01.012.
121. N. Lucas L., van Esch J., M. Kellogg R., L. Feringa B. A new class of photochromic 1,2-diarylethenes; synthesis and switching properties of bis(3-thienyl)cyclopentenes // Chem. Commun. – 1998. – № 21. – P. 2313–2314. DOI: 10.1039/A806998K.
122. Hou L., Leydecker T., Zhang X., Rekab W., Herder M., Cendra C., Hecht S., McCulloch I., Salleo A., Orgiu E., et al. Engineering Optically Switchable Transistors with Improved Performance by Controlling Interactions of Diarylethenes in Polymer Matrices // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – V. 142. – № 25. – P. 11050–11059. DOI: 10.1021/jacs.0c02961.
123. de Jong J.J.D., Lucas L.N., Kellogg R.M., van Esch J.H., Feringa B.L. Reversible Optical Transcription of Supramolecular Chirality into Molecular Chirality // Science. – 2004. – V. 304. – № 5668. – P. 278–281. DOI: 10.1126/science.1095353.
124. Kursanov D.N., Parnes Z.N., Loim N.M. Applications of Ionic Hydrogenation to Organic Synthesis // Synthesis. – 1974. – V. 1974. – № 09. – P. 633–651. DOI: 10.1055/s-1974-23387.
125. Olah G.A., Arvanaghi M., Ohannesian L. Synthetic Methods and Reactions; 126. Trifluoromethanesulfonic Acid / Triethylsilane: A New Ionic Hydrogenation Reagent for the Reduction of Diaryl and Alkyl Aryl Ketones to Hydrocarbons // Synthesis. – 1986. – V. 1986. – № 9. – P. 770–772.
126. Liu T., Wang X., Yin D. Recent progress towards ionic hydrogenation: Lewis acid catalyzed hydrogenation using organosilanes as donors of hydride ions // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – № 92. – P. 75794–75805. DOI: 10.1039/C5RA15172D.
127. Wu Y., Chen S., Yang Y., Zhang Q., Xie Y., Tian H., Zhu W. A novel gated photochromic reactivity controlled by complexation/dissociation with BF₃ // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – № 4. – P. 528–530. DOI: 10.1039/C1CC15824D.
128. Herder M., Utecht M., Manicke N., Grubert L., Pätzelt M., Saalfrank P., Hecht S. Switching with orthogonal stimuli: electrochemical ring-closure and photochemical ring-opening of bis(thiazolyl)maleimides // Chem. Sci. – 2013. – V. 4. – № 3. – P. 1028–1040. DOI: 10.1039/C2SC21681G.
129. Yamaguchi T., Hosaka M., Shinohara K., Ozeki T., Fukuda M., Takami S., Ishibashi Y., Asahi T., Morimoto M. Photochromism and fluorescence properties of 1,2-bis(2-alkyl-1-benzothiophene-3-yl)perhydrocyclopentenes // J. Photochem. Photobiol. A. – 2014. – V. 285. – P. 44–51. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2014.04.007.
130. Herder M., Schmidt B.M., Grubert L., Pätzelt M., Schwarz J., Hecht S. Improving the Fatigue Resistance of Diarylethene Switches // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – № 7. – P. 2738–2747. DOI: 10.1021/ja513027s.

131. Singer M., Jäschke A. Reversibly Photoswitchable Nucleosides: Synthesis and Photochromic Properties of Diarylethene-Functionalized 7-Deazaadenosine Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 24. – P. 8372–8377. DOI: 10.1021/ja1024782.
132. Kolmar T., Büllmann S.M., Sarter C., Höfer K., Jäschke A. Development of High-Performance Pyrimidine Nucleoside and Oligonucleotide Diarylethene Photoswitches // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – № 15. – P. 8164–8173. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202014878>.
133. Shirinian V.Z., Lonshakov D. V, Lvov A.G., Shimkin A.A., Krayushkin M.M. Synthesis and photochromic properties of oxime derivatives of 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2013. – V. 12. – № 9. – P. 1717–1725. DOI: 10.1039/C3PP50055A.
134. Lonshakov D. V, Shirinian V.Z., Lvov A.G., Krayushkin M.M. Synthesis and spectral properties of photochromic cyclopentenone diarylethenes with an additional π system in the ethene bridge // *Mendeleev Commun.* – 2013. – V. 23. – № 5. – P. 268–270. DOI: 10.1016/j.mencom.2013.09.010.
135. Song Z.-L., Fan C.-A., Tu Y.-Q. Semipinacol Rearrangement in Natural Product Synthesis // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – № 11. – P. 7523–7556. DOI: 10.1021/cr200055g.
136. Kvasnica M., Rudovska I., Hajdich M., Sarek J. Preparation of new 18 α -oleanane alcohols: synthesis, characterization, and cytotoxic activity // *Monatsh. Chem.* – 2010. – V. 141. – № 2. – P. 233–244. DOI: 10.1007/s00706-009-0249-9.
137. Cava M.P., Litle R.L., Napier D.R. Condensed Cyclobutane Aromatic Systems. V. The Synthesis of Some α -Diazoindanones: Ring Contraction in the Indane Series // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – № 9. – P. 2257–2263. DOI: 10.1021/ja01542a055.
138. Whalen D.L., Weimaster J.F., Ross A.M., Radhe R. Mechanism of the acid- and general-base-catalyzed conjugation of 3-cyclopentenone and 3-cyclohexenone; electrostatic effects in the conjugation of β,γ -unsaturated ketones // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – № 23. – P. 7319–7324. DOI: 10.1021/ja00439a035.
139. Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // *Chem. Phys.* – 1981. – V. 55. – № 1. – P. 117–129. DOI: 10.1016/0301-0104(81)85090-2.
140. Hohlneicher G., Mueller M., Demmer M., Lex J., Penn J.H., Gan L.X., Loesel P.D. 1,2-Diphenylcycloalkenes: electronic and geometric structures in the gas phase, solution, and solid state // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – № 14. – P. 4483–4494. DOI: 10.1021/ja00222a001.
141. Yuan K., Boixel J., Le Bozec H., Boucekkine A., Doucet H., Guerchais V., Jacquemin D.

- Perfluorocyclohexene bridges in inverse DiArylEthenes: synthesis through Pd-catalysed C–H bond activation, experimental and theoretical studies on their photoreactivity // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – № 72. – P. 7896–7898. DOI: 10.1039/C3CC43754J.
142. Sysoiev D., Procházková E., Semenenko A., Pohl R., Shishkina S., Klepetářová B., Shvadchak V., Yushchenko D.A. Di(benzothienyl)cyclobutenes: Toward Strained Photoswitchable Fluorophores // *Chempluschem.* – 2020. – V. 85. – № 9. – P. 2084–2092. DOI: 10.1002/cplu.202000481.
143. Hatano E., Morimoto M., Hyodo K., Yasuda N., Yokojima S., Nakamura S., Uchida K. Photosalient Effect of a Diarylethene with a Perfluorocyclohexene Ring // *Chem. – A Eur. J.* – 2016. – V. 22. – № 36. – P. 12680–12683. DOI: 10.1002/chem.201603020.
144. Stranius K., Börjesson K. Determining the Photoisomerization Quantum Yield of Photoswitchable Molecules in Solution and in the Solid State // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – № 1. – P. 41145. DOI: 10.1038/srep41145.
145. Hoffmann R., Woodward R.B. Conservation of orbital symmetry // *Acc. Chem. Res.* – 1968. – V. 1. – № 1. – P. 17–22. DOI: 10.1021/ar50001a003.
146. Shibata K., Muto K., Kobatake S., Irie M. Photocyclization/Cycloreversion Quantum Yields of Diarylethenes in Single Crystals // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – № 1. – P. 209–214. DOI: 10.1021/jp0115648.
147. Thomas Bens A., Frewert D., Kodatis K., Kryschi C., Martin H.-D., Trommsdorff H.P. Coupling of Chromophores: Carotenoids and Photoactive Diarylethenes – Photoreactivity versus Radiationless Deactivation // *Eur. J. Org. Chem.* – 1998. – V. 1998. – № 11. – P. 2333–2338. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0690(199811)1998:11<2333::AID-EJOC2333>3.0.CO;2-1.
148. Nakayama Y., Hayashi K., Irie M. Thermally Irreversible Photochromic Systems. Photoreaction of Diarylethene Derivatives with Imidazo[1,2-a]pyridine Rings // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1991. – V. 64. – № 1. – P. 202–207. DOI: 10.1246/bcsj.64.202.
149. Bernasconi C.F., Kittredge K.W. Carbanion Stabilization by Adjacent Sulfur: Polarizability, Resonance, or Negative Hyperconjugation? Experimental Distinction Based on Intrinsic Rate Constants of Proton Transfer from (Phenylthio)nitromethane and 1-Nitro-2-phenylethane // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – № 6. – P. 1944–1953. DOI: 10.1021/jo9719463.
150. Göstl R., Kobin B., Grubert L., Pätzl M., Hecht S. Sterically Crowding the Bridge of Dithienylcyclopentenes for Enhanced Photoswitching Performance // *Chem. – A Eur. J.* – 2012. – V. 18. – № 45. – P. 14282–14285. DOI: 10.1002/chem.201203111.
151. Li W., Jiao C., Li X., Xie Y., Nakatani K., Tian H., Zhu W. Separation of Photoactive

- Conformers Based on Hindered Diarylethenes: Efficient Modulation in Photocyclization Quantum Yields // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 18. – P. 4603–4607. DOI: 10.1002/anie.201310438.
152. Pu S., Zheng C., Sun Q., Liu G., Fan C. Enhancement of cyclization quantum yields of perfluorodiarylethenes via weak intramolecular interactions // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – № 73. – P. 8036–8038. DOI: 10.1039/C3CC44348E.
153. Kobatake S., Uchida K., Tsuchida E., Irie M. Single-crystalline photochromism of diarylethenes: reactivity–structure relationship // *Chem. Commun.* – 2002. – № 23. – P. 2804–2805. DOI: 10.1039/B208419H.
154. Klein R.A. Modified van der Waals atomic radii for hydrogen bonding based on electron density topology // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 425. – № 1. – P. 128–133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.109>.
155. Fredersdorf M., Göstl R., Kolmer A., Schmidts V., Monecke P., Hecht S., Thiele C.M. Exploring the Conformational Space of Bridge-Substituted Dithienylcyclopentenes // *Chem. – A Eur. J.* – 2015. – V. 21. – № 41. – P. 14545–14554. DOI: 10.1002/chem.201501842.
156. Bouas-Laurent H., Dürr H. Organic photochromism (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – V. 73. – № 4. – P. 639–665. DOI: 10.1351/pac200173040639.
157. Takami S., Kobatake S., Kawai T., Irie M. Extraordinarily High Thermal Stability of the Closed-ring Isomer of 1,2-Bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)perfluorocyclopentene // *Chem. Lett.* – 2003. – V. 32. – № 10. – P. 892–893. DOI: 10.1246/cl.2003.892.
158. Uchida K., Ishikawa T., Takeshita M., Irie M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-bis(thiazolyl)perfluorocyclopentenes // *Tetrahedron.* – 1998. – V. 54. – № 24. – P. 6627–6638. DOI: 10.1016/S0040-4020(98)00330-5.
159. Kitagawa D., Nakahama T., Nakai Y., Kobatake S. 1,2-Diarylbenzene as fast T-type photochromic switch // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – V. 7. – № 10. – P. 2865–2870. DOI: 10.1039/C8TC05357J.
160. Takeshita M., Yamato T. Synthesis and photochromic properties of 1,2-dicyano[2.n]metacyclophan-1-enes // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V. 42. – № 26. – P. 4345–4347. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00725-0.
161. Patel P.D., Mikhailov I.A., Belfield K.D., Masunov A.E. Theoretical study of photochromic compounds, part 2: Thermal mechanism for byproduct formation and fatigue resistance of diarylethenes used as data storage materials // *Int. J. Quantum Chem.* – 2009. – V. 109. – № 15. – P. 3711–3722. DOI: 10.1002/qua.22358.

162. Zakharov A. V, Yadykov A. V, Lvov A.G., Mitina E.A., Shirinian V.Z. Photochemical rearrangement of diarylethenes: synthesis of functionalized phenanthrenes // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – V. 18. – № 16. – P. 3098–3103. DOI: 10.1039/D00B00296H.
163. Šagud I, Šindler-Kulyk M., Škorić I., Kelava V., Marinić Ž. Synthesis of Naphthoxazoles by Photocyclization of 4-/5-(Phenylethenyl)oxazoles // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – V. 2018. – № 25. – P. 3326–3335. DOI: 10.1002/ejoc.201800737.
164. Banerjee A., Kundu S., Bhattacharyya A., Sahu S., Maji M.S. Benzannulation strategies for the synthesis of carbazoles, indolocarbazoles, benzocarbazoles, and carbolines // *Org. Chem. Front.* – 2021. – V. 8. – № 11. – P. 2710–2771. DOI: 10.1039/D1QO00092F.
165. Kotha S., Misra S., Halder S. Benzannulation // *Tetrahedron.* – 2008. – V. 64. – № 48. – P. 10775–10790. DOI: 10.1016/j.tet.2008.09.004.
166. Ito H., Ozaki K., Itami K. Annulative π -Extension (APEX): Rapid Access to Fused Arenes, Heteroarenes, and Nanographenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – № 37. – P. 11144–11164. DOI: 10.1002/anie.201701058.
167. Zhao Q., Peng C., Zhan G., Han B. Synthesis of polysubstituted arenes through organocatalytic benzannulation // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10. – № 67. – P. 40983–41003. DOI: 10.1039/D0RA08068C.
168. Vitaku E., Smith D.T., Njardarson J.T. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals // *J. Med. Chem.* – 2014. – V. 57. – № 24. – P. 10257–10274. DOI: 10.1021/jm501100b.
169. Schmidt A.W., Reddy K.R., Knölker H.-J. Occurrence, Biogenesis, and Synthesis of Biologically Active Carbazole Alkaloids // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – № 6. – P. 3193–3328. DOI: 10.1021/cr200447s.
170. Głuszyńska A. Biological potential of carbazole derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* – 2015. – V. 94. – P. 405–426. DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.02.059.
171. Faltracco M., Ortega-Rosales S., Janssen E., Cioc R.C., Vande Velde C.M.L., Ruijter E. Synthesis of Carbazoles by a Diverted Bischler–Napieralski Cascade Reaction // *Org. Lett.* – 2021. – V. 23. – № 8. – P. 3100–3104. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c00785.
172. Wu C.-J., Cao W.-X., Chen B., Tung C.-H., Wu L.-Z. Tandem [2 + 2] Cycloaddition/Rearrangement toward Carbazoles by Visible-Light Photocatalysis // *Org. Lett.* – 2021. – V. 23. – № 6. – P. 2135–2139. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c00290.
173. Reddy C.R., Srinivasu E., Sathish P., Subbarao M., Donthiri R.R. One-Pot Arylative Benzannulation of 2-Carbonyl-3-propargyl Indoles with Boronic Acids Leading to Arylated Carbazoles // *J. Org. Chem.* – 2021. – V. 86. – № 1. – P. 1118–1132. DOI:

- 10.1021/acs.joc.0c02601.
174. Singh S., Nerella S., Pabbaraja S., Mehta G. Stitching Ynones with Nitromethanes: Domino Synthesis of Functionally Enriched Benzofurans and Benzothiophenes // *J. Org. Chem.* – 2021. – V. 86. – № 17. – P. 12093–12106. DOI: 10.1021/acs.joc.1c01104.
175. Yadav S., Ramasastry S.S. V. Palladium-catalysed annulative allylic alkylation for the synthesis of benzannulated heteroarenes // *Chem. Commun.* – 2021. – V. 57. – № 1. – P. 77–80. DOI: 10.1039/D0CC06695H.
176. Kim H., Hwang Y.J., Han I., Joo J.M. Regioselective C–H alkenylation of imidazoles and its application to the synthesis of unsymmetrically substituted benzimidazoles // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – № 50. – P. 6879–6882. DOI: 10.1039/C8CC02405G.
177. Katritzky A.R., Tymoshenko D.O., Monteux D., Vvedensky V., Nikonov G., Cooper C.B., Deshpande M. A New Three-Carbon Synthons for Efficient Synthesis of Benzannelated and 1-(2-Arylethenyl) Heterocycles // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65. – № 23. – P. 8059–8062. DOI: 10.1021/jo000946r.
178. Katritzky A.R., Fali C.N., Li J. General Synthesis of Polysubstituted Benzo[b]furans // *J. Org. Chem.* – 1997. – V. 62. – № 23. – P. 8205–8209. DOI: 10.1021/jo9710846.
179. Belmont P., Belhadj T. An Efficient and Simple Aminobenzannulation Reaction: Pyrrolidine as a Trigger for the Synthesis of 1-Amino-acridines // *Org. Lett.* – 2005. – V. 7. – № 9. – P. 1793–1795. DOI: 10.1021/ol050380z.
180. Tiano M., Belmont P. Rapid Access to Amino-Substituted Quinoline, (Di)Benzofuran, and Carbazole Heterocycles through an Aminobenzannulation Reaction // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. – № 11. – P. 4101–4109. DOI: 10.1021/jo800249f.
181. Sagar P., Fröhlich R., Würthwein E.-U. A Versatile Aminobenzannulation Method Based on the Deprotonation of 2-(1-Alkynyl)benzaldimines and Similar 2-Aza-2,4-heptadienyl-6-yne: A Multistep Rearrangement Cascade // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – № 42. – P. 5694–5697. DOI: 10.1002/anie.200461031.
182. Lyaskovskyy V., Fröhlich R., Würthwein E.-U. Aminobenzoannulated Hetero- and Carbocycles from 2-Azahepta-2,4-dien-6-ynyllithium Compounds: Scope and Limitation of a Novel Benzoannulation Reaction // *Synthesis*. 03.07.2007. – 2007. – V. 2007. – № 14. – P. 2135–2144. DOI: 10.1055/s-2007-983752.
183. Lu T., Jiang Y.-T., Ma F.-P., Tang Z.-J., Kuang L., Wang Y.-X., Wang B. Bromide-Mediated C–H Bond Functionalization: Intermolecular Annulation of Phenylethanone Derivatives with Alkynes for the Synthesis of 1-Naphthols // *Org. Lett.* – 2017. – V. 19. – № 23. – P. 6344–6347. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b03186.
184. Fardis M., Mertzman M., Thomas W., Kirschberg T., Collins N., Polniaszek R., Watkins W.J.

- Use of Benzofuran for Concomitant Protection of Aldehyde and Phenol Groups in the Preparation of Mycophenolic Acid Analogues // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – № 13. – P. 4835–4839. DOI: 10.1021/jo0605389.
185. Jones D.F., Mills S.D. Preparation and antitumor properties of analogs and derivatives of mycophenolic acid // *J. Med. Chem.* – 1971. – V. 14. – № 4. – P. 305–311. DOI: 10.1021/jm00286a009.
186. Koike K., Jia Z., Nikaido T., Liu Y., Zhao Y., Guo D. Echinothiophene, a Novel Benzothiophene Glycoside from the Roots of *Echinops grijissii* // *Org. Lett.* – 1999. – V. 1. – № 2. – P. 197–198. DOI: 10.1021/ol9905295.
187. Bao Y.-R., Chen G.-D., Wu Y.-H., Li X.-X., Hu D., Liu X.-Z., Li Y., Yao X.-S., Gao H. Stachybisbins A and B, the first cases of seco-bisabosquals from *Stachybotrys bisbyi* // *Fitoterapia.* – 2015. – V. 105. – P. 151–155. DOI: 10.1016/j.fitote.2015.06.022.
188. Giles R.G.F., Sargent M. V. Naturally-Occurring Dibenzofurans. X. A New Synthesis of Di-O-Methylstrepsilin // *Aust. J. Chem.* – 1986. – V. 39. – № 12. – P. 2177–2181. DOI: 10.1071/CH9862177.
189. Gollapudi S.R., Telikepalli H., Jampani H.B., Mirhom Y.W., Drake S.D., Bhattiprolu K.R., Velde D. Vander, Mitscher L.A. Alectosarmentin, a New Antimicrobial Dibenzofuranoid Lactol from the Lichen, *Alectoria sarmentosa* // *J. Nat. Prod.* – 1994. – V. 57. – № 7. – P. 934–938. DOI: 10.1021/np50109a009.
190. Ito C., Itoigawa M., Aizawa K., Yoshida K., Ruangrunsi N., Furukawa H. γ -Lactone Carbazoles from *Clausena anisata* // *J. Nat. Prod.* – 2009. – V. 72. – № 6. – P. 1202–1204. DOI: 10.1021/np800735m.
191. Liu H., Li C.-J., Yang J.-Z., Ning N., Si Y.-K., Li L., Chen N.-H., Zhao Q., Zhang D.-M. Carbazole Alkaloids from the Stems of *Clausena lansium* // *J. Nat. Prod.* – 2012. – V. 75. – № 4. – P. 677–682. DOI: 10.1021/np200919a.
192. Roy J., Mal D. Total Synthesis of Carbazole Alkaloids – Ekeberginine, Harmandianamine A, and Furanoclausamine B // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – V. 2014. – № 9. – P. 1873–1881. DOI: 10.1002/ejoc.201301652.
193. Fedorova O.A., Fedorov Y. V, Andryukhina E.N., Gromov S.P., Alfimov M. V, Lapouyade R. Photochemical Electrocyclization of the Indolinyphenylethenes Involving a C–N Bond Formation // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – № 24. – P. 4533–4535. DOI: 10.1021/ol034848e.
194. Gulakova E.N., Berdnikova D. V, Aliyeu T.M., Fedorov Y. V, Godovikov I.A., Fedorova O.A. Regiospecific C–N Photocyclization of 2-Styrylquinolines // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79. – № 12. – P. 5533–5537. DOI: 10.1021/jo500696n.
195. Martin C.J., Minamide M., Dela Cruz Calupitan J.P., Asato R., Kuno J., Nakashima T.,

- Rapenne G., Kawai T. Terarylenes as Photoactivatable Hydride Donors // *J. Org. Chem.* – 2018. – V. 83. – № 22. – P. 13700–13706. DOI: 10.1021/acs.joc.8b01877.
196. Nakashima T., Fujii R., Kawai T. Regulation of Folding and Photochromic Reactivity of Terarylenes through a Host–Guest Interaction // *Chem. – A Eur. J.* – 2011. – V. 17. – № 39. – P. 10951–10957. DOI: 10.1002/chem.201101495.
197. Galangau O., Delbaere S., Ratel-Ramond N., Rapenne G., Li R., Calupitan J.P.D.C., Nakashima T., Kawai T. Dual Photochemical Bond Cleavage for a Diarylethene-Based Phototrigger Containing both Methanolic and Acetic Sources // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – № 22. – P. 11282–11290. DOI: 10.1021/acs.joc.6b02256.
198. Lee W., Li Z.-H., Vakulenko S., Mobashery S. A Light-Inactivated Antibiotic // *J. Med. Chem.* – 2000. – V. 43. – № 1. – P. 128–132. DOI: 10.1021/jm980648a.
199. Hubick S., Jayaraman A., McKeen A., Reid S., Alcorn J., Stavrinides J., Sterenberg B.T. A potent synthetic inorganic antibiotic with activity against drug-resistant pathogens // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – № 1. – P. 41999. DOI: 10.1038/srep41999.
200. Eikemo V., Holmelid B., Sydnes L.K., Sydnes M.O. Photodegradable Antimicrobial Agents: Synthesis and Mechanism of Degradation // *J. Org. Chem.* – 2022. – V. 87. – № 12. – P. 8034–8047. DOI: 10.1021/acs.joc.2c00681.
201. Brown T., Holt Jr. H., Lee M. Synthesis of Biologically Active Heterocyclic Stilbene and Chalcone Analogsof Combretastatin BT - Heterocyclic Antitumor Antibiotics / ed. Lee M. – 2006. – P. 1–51. DOI: 10.1007/7081_003.
202. Nagaiah G., Remick S.C. Combretastatin A4 phosphate: a novel vascular disrupting agent // *Future Oncol.* – 2010. – V. 6. – № 8. – P. 1219–1228. DOI: 10.2217/fon.10.90.
203. Tsyganov D. V, Semenova M.N., Konyushkin L.D., Ushkarov V.I., Raihstat M.M., Semenov V. V. A convenient synthesis of cis-restricted combretastatin analogues with pyrazole and isoxazole cores // *Mendeleev Commun.* – 2019. – V. 29. – № 2. – P. 163–165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.015>.
204. Borowiak M., Nahaboo W., Reynders M., Nekolla K., Jalinot P., Hasserodt J., Rehberg M., Delattre M., Zahler S., Vollmar A., et al. Photoswitchable Inhibitors of Microtubule Dynamics Optically Control Mitosis and Cell Death // *Cell.* – 2015. – V. 162. – № 2. – P. 403–411. DOI: 10.1016/j.cell.2015.06.049.
205. Sailer A., Meiring J.C.M., Heise C., Pettersson L.N., Akhmanova A., Thorn-Seshold J., Thorn-Seshold O. Pyrrole Hemithioindigo Antimitotics with Near-Quantitative Bidirectional Photoswitching that Photocontrol Cellular Microtubule Dynamics with Single-Cell Precision // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – № 44. – P. 23695–23704. DOI: 10.1002/anie.202104794.

206. Wu T., Senior J., Bremner G., Finden J., Branda N.R. Unusual structural changes as a result of weathering benzofuran-based diarylethenes in simulated sunlight // *Org. Chem. Front.* – 2019. – V. 6. – № 12. – P. 1961–1966. DOI: 10.1039/C9QO00409B.
207. Kobatake S., Imao S., Yamashiro Y., Terakawa Y. Photoswitching of an alcohol-sensitive photochromic diarylethene // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – № 16. – P. 1905–1908. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.02.039.
208. Valderrey V., Bonasera A., Fredrich S., Hecht S. Light-Activated Sensitive Probes for Amine Detection // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – № 7. – P. 1914–1918. DOI: 10.1002/anie.201609989.
209. Shoji H., Kobatake S. Thermal bleaching reactions of photochromic diarylethenes with thiophene-S,S-dioxide for a light-starting irreversible thermosensor // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – № 23. – P. 2362–2364. DOI: 10.1039/C3CC00053B.
210. Irie M., Lifka T., Uchida K., Kobatake S., Shindo Y. Fatigue resistant properties of photochromic dithienylethenes: by-product formation // *Chem. Commun.* – 1999. – № 8. – P. 747–750. DOI: 10.1039/A809410A.
211. Higashiguchi K., Matsuda K., Kobatake S., Yamada T., Kawai T., Irie M. Fatigue Mechanism of Photochromic 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2000. – V. 73. – № 10. – P. 2389–2394. DOI: 10.1246/bcsj.73.2389.
212. Lu Y., Qiao Y., Xue H., Zhou G. From Colorless to Near-Infrared S-Heteroarene Isomers: Unexpected Cycloaromatization of Cyclopenta[b]thiopyran Catalyzed by PtCl₂ // *Org. Lett.* – 2018. – V. 20. – № 21. – P. 6632–6635. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b02546.
213. Wasserman H.H., Vinick F.J., Chang Y.C. Reaction of oxazoles with singlet oxygen. Mechanism of the rearrangement of triamides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – V. 94. – № 20. – P. 7180–7182. DOI: 10.1021/ja00775a068.
214. Gollnick K., Koegler S. (4+2)-cycloaddition of singlet oxygen to oxazoles formation of oxazole endoperoxides // *Tetrahedron Lett.* – 1988. – V. 29. – № 9. – P. 1003–1006. DOI: 10.1016/0040-4039(88)85319-X.
215. Iesce M.R., Graziano M.L., Cimminiello G., Cermola F., Parrilli M., Scarpati R. Route of triacylamine formation in the thermal conversion of 2,3,7-trioxa-5-azabicyclo[2.2.1]hept-5-enes investigated by nuclear magnetic resonance experiments // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1991. – № 7. – P. 1085–1089. DOI: 10.1039/P29910001085.
216. Young R.H., Martin R.L. Mechanism of quenching of singlet oxygen by amines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – V. 94. – № 15. – P. 5183–5185. DOI: 10.1021/ja00770a006.
217. Ouannes C., Wilson T. Quenching of singlet oxygen by tertiary aliphatic amines. Effect of

- DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – № 23. – P. 6527–6528. DOI: 10.1021/ja01025a059.
218. McGarvey D.J., Szekeres P.G., Wilkinson F. The efficiency of singlet oxygen generation by substituted naphthalenes in benzene. Evidence for the participation of charge-transfer interactions // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 199. – № 3. – P. 314–319. DOI: 10.1016/0009-2614(92)80124-T.
219. Yamamoto A., Matsui Y., Ohta E., Ogaki T., Sato H., Furuyama T., Kobayashi N., Mizuno K., Ikeda H. Formation of a trithia[5]helicene in an unexpected photoreaction of a methyl-substituted bis(dithienylethenyl)thiophene through a double sequence of 6π -electrocyclization/aromatization (dehydrogenation/demethylation) // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2016. – V. 331. – P. 48–55. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.012.
220. Klaue K., Han W., Liesfeld P., Berger F., Garmshausen Y., Hecht S. Donor–Acceptor Dihydropyrenes Switchable with Near-Infrared Light // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – № 27. – P. 11857–11864. DOI: 10.1021/jacs.0c04219.
221. Metelitsa A. V, Chernyshev A. V, Demidov O.P., Makarova N.I., Rostovtseva I.A., Voloshin N.A., Solov'eva E. V, Tupaeva I.O., Mukhanov E.L., Gaeva E.B. Molecular platform based on a spiroindolinonaphthopyran of the diphenyloxazole series for the creation of polychromogenic molecular systems // *Dyes Pigm.* – 2022. – V. 207. – P. 110703. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110703.
222. Pugachev A.D., Ozhogin I. V, Makarova N.I., Rostovtseva I.A., Lukyanova M.B., Kozlenko A.S., Borodkin G.S., Tkachev V. V, El-Sewify I.M., Dorogan I. V, et al. Novel polychromogenic fluorine-substituted spiropyran demonstrating either uni- or bidirectional photochromism as multipurpose molecular switches // *Dyes Pigm.* – 2022. – V. 199. – P. 110043. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.110043.
223. Fredrich S., Morack T., Sliwa M., Hecht S. Mechanistic Insights into the Triplet Sensitized Photochromism of Diarylethenes // *Chem. – A Eur. J.* – 2020. – V. 26. – № 34. – P. 7672–7677. DOI: 10.1002/chem.202000877.
224. Indelli M.T., Carli S., Ghirelli M., Chiorboli C., Ravaglia M., Garavelli M., Scandola F. Triplet Pathways in Diarylethene Photochromism: Photophysical and Computational Study of Dyads Containing Ruthenium(II) Polypyridine and 1,2-Bis(2-methylbenzothiophene-3-yl)maleimide Units // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – № 23. – P. 7286–7299. DOI: 10.1021/ja7111173z.
225. Fredrich S., Göstl R., Herder M., Grubert L., Hecht S. Switching Diarylethenes Reliably in Both Directions with Visible Light // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – № 3. – P. 1208–1212. DOI: 10.1002/anie.201509875.

226. Lewis F.D., Zuo X., Gevorgyan V., Rubin M. Symmetry-Enforced Conformational Control of Photochemical Reactivity in 2-Vinyl-1,3-terphenyl // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – № 46. – P. 13664–13665. DOI: 10.1021/ja028251q.
227. Alabugin I. V, Manoharan M., Breiner B., Lewis F.D. Control of Kinetics and Thermodynamics of [1,5]-Shifts by Aromaticity: A View through the Prism of Marcus Theory // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – № 31. – P. 9329–9342. DOI: 10.1021/ja035729x.
228. Schultz A.G. Photochemical six-electron heterocyclization reactions // *Acc. Chem. Res.* – 1983. – V. 16. – № 6. – P. 210–218. DOI: 10.1021/ar00090a005.
229. Modha S.G., Pöthig A., Dreuw A., Bach T. [6 π] Photocyclization to cis-Hexahydrocarbazol-4-ones: Substrate Modification, Mechanism, and Scope // *J. Org. Chem.* – 2019. – V. 84. – № 3. – P. 1139–1153. DOI: 10.1021/acs.joc.8b03144.
230. Sargent M. V, Timmons C.J. 1063. Studies in photochemistry. Part I. The stilbenes // *J. Chem. Soc.* – 1964. – № 0. – P. 5544–5552. DOI: 10.1039/JR9640005544.
231. Laarhoven W.H., Cuppen T.J.H.M., Brinkhof H.H.K. The structure of the dihydrohexahelicene formed by the irradiation of styryl benzo [c] phenanthrene under anaerobic conditions // *Tetrahedron.* – 1982. – V. 38. – № 21. – P. 3179–3182. DOI: 10.1016/0040-4020(82)80056-2.
232. Fan J., Zhang W., Gao W., Wang T., Duan W.-L., Liang Y., Zhang Z. Syntheses of Benzofuranoquinolines and Analogues via Photoinduced Acceptorless Dehydrogenative Annulation of o-Phenylfuranylpiperidines // *Org. Lett.* – 2019. – V. 21. – № 22. – P. 9183–9187. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b03556.
233. Shi Y., Mellerup S.K., Yuan K., Hu G.-F., Sauriol F., Peng T., Wang N., Chen P., Wang S. Stabilising fleeting intermediates of stilbene photocyclization with amino-borane functionalisation: the rare isolation of persistent dihydrophenanthrenes and their [1,5] H-shift isomers // *Chem. Sci.* – 2018. – V. 9. – № 15. – P. 3844–3855. DOI: 10.1039/C8SC00560E.
234. Uchida K., Nakamura S., Irie M. Photochromism of dinaphthylethene derivatives. Stability of the closed-ring forms // *Res. Chem. Intermed.* – 1995. – V. 21. – № 8. – P. 861–876. DOI: 10.1163/156856795X00521.
235. Mazzucato U., Spalletti A. Competition between Photoisomerization and Photocyclization of the Cis Isomers of n-Styrylnaphthalenes and -Phenanthrenes // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113. – № 52. – P. 14521–14529. DOI: 10.1021/jp904017e.
236. Okamoto H., Takahashi H., Takane T., Nishiyama Y., Kakiuchi K., Gohda S., Yamaji M. Convenient Phenacene Synthesis by Sequentially Performed Wittig- Reaction and

- Mallory Photocyclization Using Continuous-Flow Techniques // *Synthesis*. – 2017. – V. 49. – № 13. – P. 2949–2957. DOI: 10.1055/s-0036-1588775.
237. Graça V., Berthet J., Sousa C.M., Delbaere S., Coelho P.J. Synthesis of Vinylnaphthofurans and NMR Analysis of their Photoswitching // *Eur. J. Org. Chem.* – 2021. – V. 2021. – № 13. – P. 1979–1988. DOI: 10.1002/ejoc.202100114.
238. Fan J., Wang T., Li C., Wang R., Lei X., Liang Y., Zhang Z. Synthesis of Benzoaryl-5-yl(2-hydroxyphenyl)methanones via Photoinduced Rearrangement of (E)-3-Arylvinyl-4H-chromen-4-ones // *Org. Lett.* – 2017. – V. 19. – № 21. – P. 5984–5987. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b03007.
239. Jing S., He Y., Wang T., Zhang J., Cheng A., Liang Y., Zhang Z. Synthesis of (2-Aminophenyl)(naphthalen-2-yl)methanones via Intramolecular Rearrangement of (E)-3-Styrylquinolin-4(1H)-ones under Irradiation with 365 nm UV Light // *Synlett.* – 2018. – V. 29. – № 12. – P. 1578–1582. DOI: 10.1055/s-0037-1610176.
240. Wang P., Zhang J., Wang T., Liang Y., Zhang Z. Synthesis of (2-hydroxyphenyl)(fusedphenyl)methanones via the photo-induced rearrangement of 2'-arylisoflavones // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – V. 17. – № 4. – P. 851–858. DOI: 10.1039/C8OB02779J.
241. Galangau O., Nakashima T., Maurel F., Kawai T. Substituent Effects on the Photochromic Properties of Benzothiophene-Based Derivatives // *Chem. – A Eur. J.* – 2015. – V. 21. – № 23. – P. 8471–8482. DOI: 10.1002/chem.201500647.
242. Fredrich S., Bonasera A., Valderrey V., Hecht S. Sensitive Assays by Nucleophile-Induced Rearrangement of Photoactivated Diarylethenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – № 20. – P. 6432–6440. DOI: 10.1021/jacs.8b02982.
243. Zhang Z., Zhang F., Deng L., Guo H., Xia T., Mao W., Zhang J. Atom-economic and Self-reported Thiol Activation through Visible Light Induced Photo-rearrangement for Efficient Click-ligation. *Research Square*, – 2022. DOI: 10.21203/rs.3.rs-1709811/v1.
244. Lichitskii B. V, Melekhina V.G., Komogortsev A.N., Milyutin C. V, Fakhruddinov A.N., Gorbunov Y.O., Krayushkin M.M. Synthesis of substituted naphtho[1,2-b]benzofuran-7(8H)-ones via photoinduced rearrangement of 4H-chromen-4-one derivatives // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – V. 18. – № 13. – P. 2501–2509. DOI: 10.1039/D0OB00149J.
245. Rybalkin V.P., Yu. Zmeeva S., Popova L.L., Borodkin G.S., Tkachev V. V, Utenyshev A.N., Yu. Karlutova O., Dubonosova I. V, Chernyshev A. V, Dubonosov A.D., et al. A novel photochromic hetarylalkylideneisocromandione system // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2022. – V. 427. – P. 113793. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.113793.
246. Yun C., You J., Kim J., Huh J., Kim E. Photochromic fluorescence switching from

- diarylethenes and its applications // *J. Photochem. Photobiol. C.* – 2009. – V. 10. – № 3. – P. 111–129. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2009.05.002.
247. Shirinian V.Z., Lonshakov D. V, Lvov A.G., Krayushkin M.M. Fluorescent photochromes of diarylethene series: synthesis and properties // *Russ. Chem. Rev.* – 2013. – V. 82. – № 6. – P. 511–537. DOI: 10.1070/rc2013v082n06abeh004339.
248. Fukaminato T., Ishida S., Métivier R. Photochromic fluorophores at the molecular and nanoparticle levels: fundamentals and applications of diarylethenes // *NPG Asia Mater.* – 2018. – V. 10. – № 9. – P. 859–881. DOI: 10.1038/s41427-018-0075-9.
249. Roubinet B., Bossi M.L., Alt P., Leutenegger M., Shojaei H., Schnorrenberg S., Nizamov S., Irie M., Belov V.N., Hell S.W. Carboxylated Photoswitchable Diarylethenes for Biolabeling and Super-Resolution RESOLFT Microscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – № 49. – P. 15429–15433. DOI: 10.1002/anie.201607940.
250. Zheng S., Lingyue G., Ong M.J.H., Jacquemin D., Romieu A., Richard J.-A., Srinivasan R. Divergent synthesis of 5',7'-difluorinated dihydroxanthene-hemicyanine fused near-infrared fluorophores // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – V. 17. – № 17. – P. 4291–4300. DOI: 10.1039/C9OB00568D.
251. Rotkiewicz K., Grellmann K.H., Grabowski Z.R. Reinterpretation of the anomalous fluorescence of p-n,n-dimethylamino-benzonitrile // *Chem. Phys. Lett.* – 1973. – V. 19. – № 3. – P. 315–318. DOI: 10.1016/0009-2614(73)80367-7.
252. Lippert E. Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand // *Zeitschrift für Elektrochemie.* – 1957. – V. 61. – № 8. – P. 962–975. DOI: 10.1002/bbpc.19570610819.
253. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M. Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1956. – V. 29. – № 4. – P. 465–470. DOI: 10.1246/bcsj.29.465.
254. Villarón D., Duindam N., Wezenberg S.J. Push-Pull Stiff-Stilbene: Proton-Gated Visible-Light Photoswitching and Acid-Catalyzed Isomerization // *Chem. – A Eur. J.* – 2021. – V. 27. – № 69. – P. 17346–17350. DOI: 10.1002/chem.202103052.
255. van Dijken D.J., Kovaříček P., Ihrig S.P., Hecht S. Acylhydrazones as Widely Tunable Photoswitches // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – № 47. – P. 14982–14991. DOI: 10.1021/jacs.5b09519.
256. Lonshakov D. V, Shirinian V.Z., Lvov A.G., Nabatov B. V, Krayushkin M.M. New fluorescent switches based on photochromic 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones and 6-ethoxy-3-methyl-1H-phenalen-1-one // *Dyes Pigm.* – 2013. – V. 97. – № 2. – P. 311–317. DOI: 10.1016/j.dyepig.2012.12.019.

257. Wiedbrauk S., Maerz B., Samoylova E., Reiner A., Trommer F., Mayer P., Zinth W., Dube H. Twisted Hemithioindigo Photoswitches: Solvent Polarity Determines the Type of Light-Induced Rotations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – № 37. – P. 12219–12227. DOI: 10.1021/jacs.6b05981.
258. Perrier A., Maurel F., Jacquemin D. Single Molecule Multiphotochromism with Diarylethenes // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – V. 45. – № 8. – P. 1173–1182. DOI: 10.1021/ar200214k.
259. Fihey A., Perrier A., Browne W.R., Jacquemin D. Multiphotochromic molecular systems // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – № 11. – P. 3719–3759. DOI: 10.1039/C5CS00137D.
260. Lemieux V., Gauthier S., Branda N.R. Selective and Sequential Photorelease Using Molecular Switches // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – № 41. – P. 6820–6824. DOI: 10.1002/anie.200601584.
261. Göstl R., Hecht S. Photoreversible Prodrugs and Protags: Switching the Release of Maleimides by Using Light under Physiological Conditions // *Chem. – A Eur. J.* – 2015. – V. 21. – № 11. – P. 4422–4427. DOI: 10.1002/chem.201405767.
262. Accardo J. V, McClure E.R., Mosquera M.A., Kalow J.A. Using Visible Light to Tune Boronic Acid–Ester Equilibria // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – № 47. – P. 19969–19979. DOI: 10.1021/jacs.0c08551.
263. Sammes P.G. Photoenolisation // *Tetrahedron.* – 1976. – V. 32. – № 4. – P. 405–422. DOI: 10.1016/0040-4020(76)80055-5.
264. Lokshin V., Larina N.A., Fedorova O.A., Metelitsa A., Khodorkovsky V. Photochromism of 2-benzyl-3-benzoyl-4(1H)-quinolone derivatives // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2009. – V. 201. – № 1. – P. 8–14. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.09.009.
265. Berthet J., Micheau J.-C., Lokshin V., Vales M., Vermeersch G., Delbaere S. Wavelength-Dependent Reactivity of a Quinolinone: Toward a Photochromic Three-State System // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – № 17. – P. 3773–3776. DOI: 10.1021/ol801420d.
266. Lokshin V., Valès M., Samat A., Pèpe G., Metelitsa A., Khodorkovsky V. A novel photoreversible photochromic system involving a hydrogen transfer/cyclization sequence // *Chem. Commun.* – 2003. – № 16. – P. 2080–2081. DOI: 10.1039/B304861F.
267. Berthet J., Micheau J.-C., Lokshin V., Vales M., Samat A., Vermeersch G., Delbaere S. Photoreversible cyclisation of a 3-(2-benzylbenzoyl)-quinolinone: A highly efficient photochromic compound // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2007. – V. 187. – № 2. – P. 269–274. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.10.009.
268. Mal P., Lourderaj U., Parveen, Venugopalan P., Moorthy J.N., Sathyamurthy N. Conformational Control and Photoenolization of Pyridine-3-carboxaldehydes in the Solid

- State: Stabilization of Photoenols via Hydrogen Bonding and Electronic Control // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – № 9. – P. 3446–3453. DOI: 10.1021/jo026621n.
269. Moorthy J.N., Mal P., Natarajan R., Venugopalan P. Solid-State Photochromism and Photoreactivity of *o*- and *p*-Anisaldehydes. Remarkable Stabilization of *o*-Xylylenols // *Org. Lett.* – 2001. – V. 3. – № 10. – P. 1579–1582. DOI: 10.1021/ol0158720.
270. Rogers M.T., Burdett J.L. Keto–enol tautomerism in β -dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy: II. solvent effects on proton chemical shifts and on equilibrium constants // *Can. J. Chem.* – 1965. – V. 43. – № 5. – P. 1516–1526. DOI: 10.1139/v65-202.
271. Орлов В.Д., Суров Ю.Н., Тищенко В.Н., Хандримайлова В.Н., Лаврушин В.Ф. ИК-спектрофотометрическое исследование кето-енольной таутомерии 1,5-диарил-4-карбоэтокси-1-циклогексен-3-онов // *Украинский Химический Журнал.* – 1980. – V. 46. – № 9. – P. 953–957.
272. Орлов В.Д., Троян В.Н., Тарахно З.Н. Таутомеризм 1,5-диарил-4-карбоэтокси-1-циклогексен-3-онов // *Вестник Харьковского университета.* – 1988. – V. 319. – P. 71–75.
273. Patel P.D., Masunov A.E. Theoretical Study of Photochromic Compounds. 1. Bond Length Alternation and Absorption Spectra for the Open and Closed Forms of 29 Diarylethene Derivatives // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113. – № 29. – P. 8409–8414. DOI: 10.1021/jp900485p.
274. Herder M., Eisenreich F., Bonasera A., Grafl A., Grubert L., Pätzelt M., Schwarz J., Hecht S. Light-Controlled Reversible Modulation of Frontier Molecular Orbital Energy Levels in Trifluoromethylated Diarylethenes // *Chem. – A Eur. J.* – 2017. – V. 23. – № 15. – P. 3743–3754. DOI: 10.1002/chem.201605511.
275. Sumiya Y., Higashiguchi K., Matsuda K. A diarylethene annulated isomer as a highly-conductive molecular wire evaluated by the exchange interaction between two nitroxides // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56. – № 16. – P. 2447–2450. DOI: 10.1039/C9CC10017B.
276. Frath D., Sakano T., Imaizumi Y., Yokoyama S., Hirose T., Matsuda K. Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cocrystallization and Mixing-Induced Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface // *Chem. – A Eur. J.* – 2015. – V. 21. – № 32. – P. 11350–11358. DOI: 10.1002/chem.201500804.
277. Wang J.-X., Li C., Tian H. Energy manipulation and metal-assisted photochromism in photochromic metal complex // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 427. – P. 213579. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213579.

278. Galangau O., Norel L., Rigaut S. Metal complexes bearing photochromic ligands: photocontrol of functions and processes // *Dalt. Trans.* – 2021. – V. 50. – № 48. – P. 17879–17891. DOI: 10.1039/D1DT03397B.
279. Milek M., Heinemann F.W., Khusniyarov M.M. Spin Crossover Meets Diarylethenes: Efficient Photoswitching of Magnetic Properties in Solution at Room Temperature // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – № 19. – P. 11585–11592. DOI: 10.1021/ic401960x.
280. Rösner B., Milek M., Witt A., Gobaut B., Torelli P., Fink R.H., Khusniyarov M.M. Reversible Photoswitching of a Spin-Crossover Molecular Complex in the Solid State at Room Temperature // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – № 44. – P. 12976–12980. DOI: 10.1002/anie.201504192.
281. Ngan T.-W., Ko C.-C., Zhu N., Yam V.W.-W. Syntheses, Luminescence Switching, and Electrochemical Studies of Photochromic Dithienyl-1,10-phenanthroline Zinc(II) Bis(thiolate) Complexes // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – № 4. – P. 1144–1152. DOI: 10.1021/ic061359c.
282. Lee J.K.-W., Ko C.-C., Wong K.M.-C., Zhu N., Yam V.W.-W. A Photochromic Platinum(II) Bis(alkynyl) Complex Containing a Versatile 5,6-Dithienyl-1,10-phenanthroline // *Organometallics.* – 2007. – V. 26. – № 1. – P. 12–15. DOI: 10.1021/om060731t.
283. Ko C.-C., Kwok W.-M., Yam V.W.-W., Phillips D.L. Triplet MLCT Photosensitization of the Ring-Closing Reaction of Diarylethenes by Design and Synthesis of a Photochromic Rhenium(I) Complex of a Diarylethene-Containing 1,10-Phenanthroline Ligand // *Chem. – A Eur. J.* – 2006. – V. 12. – № 22. – P. 5840–5848. DOI: 10.1002/chem.200501325.
284. Real J.A., Muñoz M.C., Faus J., Solans X. Spin Crossover in Novel Dihydrobis(1-pyrazolyl)borate [H₂B(pz)₂]-Containing Iron(II) Complexes. Synthesis, X-ray Structure, and Magnetic Properties of [FeL{H₂B(pz)₂}₂] (L = 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridine) // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – № 14. – P. 3008–3013. DOI: 10.1021/ic960965c.
285. Vlasenko V.G., Kubrin S.P., Garnovskii D.A., Guda A.A., Pankin I.A., Trigub A.L. Spin-crossover in the iron(II) complex based on dihydro-bis(pyrazolyl)borate and 1,10-phenanthroline-5,6-dione // *Chem. Phys. Lett.* – 2020. – V. 739. – P. 136970. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136970.
286. Nihei M., Suzuki Y., Kimura N., Kera Y., Oshio H. Bidirectional Photomagnetic Conversions in a Spin-Crossover Complex with a Diarylethene Moiety // *Chem. – A Eur. J.* – 2013. – V. 19. – № 22. – P. 6946–6949. DOI: 10.1002/chem.201300767.
287. Poggini L., Milek M., Londi G., Naim A., Poneti G., Squillantini L., Magnani A., Totti F., Rosa P., Khusniyarov M.M., et al. Room temperature control of spin states in a thin film of a

- photochromic iron(ii) complex // *Mater. Horizons*. The Royal Society of Chemistry, – 2018. – V. 5. – № 3. – P. 506–513. DOI: 10.1039/C7MH01042G.
288. Vos J.G., Pryce M.T. Photoinduced rearrangements in transition metal compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – № 21. – P. 2519–2532. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.04.010.
289. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R., Dudley S., Barrett S.A., Little M.A., Deeth R.J., Halcrow M.A. A Unified Treatment of the Relationship Between Ligand Substituents and Spin State in a Family of Iron(II) Complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – № 13. – P. 4327–4331. DOI: 10.1002/anie.201600165.
290. Phan H., Hrudka J.J., Igimbayeva D., Lawson Daku L.M., Shatruk M. A Simple Approach for Predicting the Spin State of Homoleptic Fe(II) Tris-diimine Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – № 18. – P. 6437–6447. DOI: 10.1021/jacs.7b02098.
291. Lee P.H.-M., Ko C.-C., Zhu N., Yam V.W.-W. Metal Coordination-Assisted Near-Infrared Photochromic Behavior: A Large Perturbation on Absorption Wavelength Properties of N,N-Donor Ligands Containing Diarylethene Derivatives by Coordination to the Rhenium(I) Metal Center // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – № 19. – P. 6058–6059. DOI: 10.1021/ja067425r.
292. Lettau H. Imidazol-N-oxide; Eine einfache Synthese substituierter Imidazole // *Zeitschrift für Chemie.* – 1971. – V. 11. – № 1. – P. 10–11. DOI: 10.1002/zfch.19710110104.
293. Jung O.S., Jeong J.H., Sohn Y.S. Structure and properties of diastertin(IV) complexes (CH₃OOCCH₂CH₂)₂Sn(Ch)Cl (Ch = dimethyldithiocarbamate, dihydrobis(pyrazolyl)borate) // *Organometallics.* – 1991. – V. 10. – № 7. – P. 2217–2221. DOI: 10.1021/om00053a026.
294. Orgiu E., Samorì P. 25th Anniversary Article: Organic Electronics Marries Photochromism: Generation of Multifunctional Interfaces, Materials, and Devices // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – № 12. – P. 1827–1845. DOI: 10.1002/adma.201304695.
295. Wakayama Y., Hayakawa R., Higashiguchi K., Matsuda K. Photochromism for optically functionalized organic field-effect transistors: a comprehensive review // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – V. 8. – № 32. – P. 10956–10974. DOI: 10.1039/D0TC02683B.
296. Xu C., Zhang J., Xu W., Tian H. Multifunctional organic field effect transistors constructed with photochromic molecules // *Mater. Chem. Front.* – 2021. – V. 5. – № 3. – P. 1060–1075. DOI: 10.1039/D0QM00567C.
297. Prakoso S.P., Chen M.-N., Chiu Y.-C. A brief review on device operations and working mechanisms of organic transistor photomemories // *J. Mater. Chem. C.* – 2022. DOI:

- 10.1039/D2TC01271E.
298. Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Popod'ko N.R., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Dzhemilev U.M. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C60 and spiropyran hybrid molecule // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9. – № 13. – P. 7505–7508. DOI: 10.1039/C9RA00939F.
299. Gemayel M. El, Börjesson K., Herder M., Duong D.T., Hutchison J.A., Ruzié C., Schweicher G., Salleo A., Geerts Y., Hecht S., et al. Optically switchable transistors by simple incorporation of photochromic systems into small-molecule semiconducting matrices // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – № 1. – P. 6330. DOI: 10.1038/ncomms7330.
300. Börjesson K., Herder M., Grubert L., Duong D.T., Salleo A., Hecht S., Orgiu E., Samorì P. Optically switchable transistors comprising a hybrid photochromic molecule/n-type organic active layer // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – № 16. – P. 4156–4161. DOI: 10.1039/C5TC00401B.
301. Frolova L.A., Troshin P.A., Susarova D.K., Kulikov A. V, Sanina N.A., Aldoshin S.M. Photoswitchable organic field-effect transistors and memory elements comprising an interfacial photochromic layer // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – № 28. – P. 6130–6132. DOI: 10.1039/C5CC00711A.
302. Frolova L.A., Rezvanova A.A., Lukyanov B.S., Sanina N.A., Troshin P.A., Aldoshin S.M. Design of rewritable and read-only non-volatile optical memory elements using photochromic spiropyran-based salts as light-sensitive materials // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – № 44. – P. 11675–11680. DOI: 10.1039/C5TC02100F.
303. Logtenberg H., Browne W.R. Electrochemistry of dithienylethenes and their application in electropolymer modified photo- and redox switchable surfaces // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – V. 11. – № 2. – P. 233–243. DOI: 10.1039/C2OB26723C.
304. Pommerehne J., Vestweber H., Guss W., Mahrt R.F., Bässler H., Porsch M., Daub J. Efficient two layer leds on a polymer blend basis // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 7. – № 6. – P. 551–554. DOI: 10.1002/adma.19950070608.
305. Nakashima H., Irie M. Synthesis of silsesquioxanes having photochromic dithienylethene pendant groups // *Macromol. Chem. Phys.* – 1999. – V. 200. – № 4. – P. 683–692. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3935(19990401)200:4<683::AID-MACP683>3.0.CO;2-N.
306. Gauglitz G., Hubig S. Chemical actinometry in the UV by azobenzene in concentrated solution: A convenient method // *J. Photochem.* – 1985. – V. 30. – № 2. – P. 121–125. DOI: 10.1016/0047-2670(85)85018-8.
307. Sumi T., Takagi Y., Yagi A., Morimoto M., Irie M. Photoirradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of diarylethenes // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. –

- № 30. – P. 3928–3930. DOI: 10.1039/C4CC00396A.
308. Eaton D.F. Reference materials for fluorescence measurement // *Pure Appl. Chem.* – 1988. – V. 60. – № 7. – P. 1107–1114. DOI: 10.1351/pac198860071107.
309. Evans D.F. 400. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance // *J. Chem. Soc.* – 1959. – P. 2003–2005. DOI: 10.1039/JR9590002003.
310. Karminski-Zamola G., Bajić M. Synthesis of Benzofuro-and Benzothieno-Phenanthridones by Twofold Photochemical Dehydrocyclization Reaction // *Synth. Commun.* – 1989. – V. 19. – № 7–8. – P. 1325–1333. DOI: 10.1080/00397918908054541.
311. Sud D., Wigglesworth T.J., Branda N.R. Creating a Reactive Eneidyne by Using Visible Light: Photocontrol of the Bergman Cyclization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – № 42. – P. 8017–8019. DOI: 10.1002/anie.200703034.
312. Raster P., Weiss S., Hilt G., König B. Synthesis and Photoisomerization of Diarylcyclobutenes // *Synthesis.* – 2011. – V. 2011. – № 06. – P. 905–908. DOI: 10.1055/s-0030-1258435.
313. Raster P., Schmidt A., Rambow M., Kuzmanovic N., König B., Hilt G. Immobilisation of photoswitchable diarylcyclohexenes synthesised via cobalt-mediated Diels–Alder reaction // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – № 15. – P. 1864–1866. DOI: 10.1039/C3CC48487D.
314. Chan J.C.-H., Lam W.H., Yam V.W.-W. A Highly Efficient Silole-Containing Dithienylethene with Excellent Thermal Stability and Fatigue Resistance: A Promising Candidate for Optical Memory Storage Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 49. – P. 16994–16997. DOI: 10.1021/ja5101855.
315. Devillard M., Nour Eddine N., Cordier M., Alcaraz G. Dithienylethene-Based Photochromic Siloles: A Straightforward and Divergent Synthetic Strategy // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – № 22. – P. 12356–12359. DOI: 10.1002/anie.202102540.
316. Impagnatiello N., Heynderickx A., Moustrou C., Samat A. Synthesis and Photochromic Properties of Functional Diarylethenes with a [1,3]dithiol-2-one (Thione) Bridging Unit // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – V. 430. – № 1. – P. 243–248. DOI: 10.1080/15421400590946451.
317. Belen’kii L.I., Kolotaev A. V., Shirinyan V.Z., Krayushkin M.M., Strokach Y.P., Valova T.M., Golotyuk Z.O., Barachevskii V.A. Synthesis of 4-hetaryl-5,6-(2,5-dimethyl-3-thienyl)-2-phenyl-4h-thiazines and investigation of their photochromism // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2005. – V. 41. – № 1. – P. 86–92. DOI: 10.1007/s10593-005-0112-9.
318. Jin J., Zou L. Efficient One-step Synthesis and Properties of Photochromic Diarylethenes

- Having an Indene Bridging Unit // Chinese J. Chem. – 2011. – V. 29. – № 11. – P. 2445–2450. DOI: 10.1002/cjoc.201180415.
319. Skorniyakov Y. V, Lozinskaya N.A., Proskurnina M. V, Zefirov N.S. Electrophilic Substitution in Aromatic and Heteroaromatic Substrates by Trichlorocyclopropenylum Tetrachloroaluminate // Russ. J. Org. Chem. – 2005. – V. 41. – № 5. – P. 689–693. DOI: 10.1007/s11178-005-0227-6.
320. Poloukhine A., Popik V. V. Highly Efficient Photochemical Generation of a Triple Bond: Synthesis, Properties, and Photodecarbonylation of Cyclopropenones // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68. – № 20. – P. 7833–7840. DOI: 10.1021/jo034869m.
321. Kharitonov V.B., Sergeeva E.S., Kouame E.K., Nelyubina Y. V, Ushakov I.A., Loginov D.A., Lvov A.G. Redirecting of Charge Transfer Enables the Control of the Photoactivity of Terarylenes // Org. Lett. – 2022. – V. 24. – № 41. – P. 7538–7543. DOI: 10.1021/acs.orglett.2c02825.
322. Belen'kii L.I., Shirinyan V.Z., Gromova G.P., Kolotaev A. V, Strelenko Y.A., Tandura S.N., Shumskii A.N., Krayushkin M.M. A New Approach to the Synthesis of Dithienylethanediones and Dithienylacetylenes // Chem. Heterocycl. Compd. – 2003. – V. 39. – № 12. – P. 1570–1579. DOI: 10.1023/B:COHC.0000018333.96922.68.